ФИЗИКА

В. В. АНТОНОВ-РОМАНОВСКИЙ

ВЛИЯНИЕ НЕРАВНОМЕРНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЦЕНТРОВ ФОСФОРЕСЦЕНЦИИ И РОДСТВЕННЫХ ИМ ФАКТОРОВ НА ЗАТУХАНИЕ ЛЕНАРДОВСКИХ ФОСФОРОВ

(*Представлено академиком С. И. Вавиловым 2 II 1935*)

Свечение фосфоров по теории Ленарда обусловливается рекомбинацией электронов с ионами.

Обычно при выводе закона затухания исходят из следующей простой схемы. Пусть в возбужденном фосфоре в единице объема имеется $n(t)$ ионов и, следовательно, $n(t)$ фотоэлектронов (для простоты полагаем, что свободных электронов нет)* и пусть $\overline{P}$ есть средняя вероятность нейтрализации иона.

В таком случае

$$n(t) = n_0 (1 + n_0 \overline{P} t)^{-1}, \tag{1}$$

откуда, если объем фосфора равен V

$$I = I_0 \frac{a^2}{(a+t)^2}, \quad I_0 = n_0^2 \overline{P} V, \quad a = \frac{1}{n_0 \overline{P}}. \tag{2}$$

Однако, только в редких случаях интенсивность свечения протекает по этому закону. Мы покажем, что, если несколько уточнить указанный вывод затухания, то получаются результаты, лучше согласующиеся с экспериментальными данными.

Причину расхождения с опытом формулы (2) можно искать в том, что вероятность нейтрализации любого иона любым электроном не индивидуализируется для каждой пары (иона и электрона), а полагается равной постоянной величине. Вполне естественно считать, что вероятность элементарного акта рекомбинации p зависит от взаимного расстояния ρ_{ie} иона и электрона, что $p = p(\rho_{ie})$.

Рассмотрим возбужденный кристаллик фосфора объема V.

Пусть $n_i(x_i y_i z_i t)$ и $n_e(x_e y_e z_e t)$ соответственно обозначают плотности ионов и электронов в момент t. Тогда убыль n_i в какой-нибудь точке кристалла должна быть, с одной стороны, пропорциональна n_i в этой же точке, а с другой — общей вероятности рекомбинации со всеми электронами кристалла.

Это непосредственно приводит к уравнению

$$-\frac{dn_i(x_i y_i z_i t)}{dt} = n_i(x_i y_i z_i t) \int_V p(\rho_{ie})\, n_e(\xi_e \eta_e \zeta_e t)\, dV_e. \tag{3}$$

Для n_e, очевидно, справедливо аналогичное уравнение.

Исследуем тот частный случай, когда n_i и n_e одинаково распределены по объему кристалла. Тогда, опуская всюду индексы i и e, вместо (3) получим

$$-\frac{dn(xyzt)}{dt} = n(xyzt) \int_V p(\rho)\, n(\xi\eta\zeta t)\, dV. \tag{4}$$

* Вывод затухания с учетом свободных электронов, см (1).

Это уравнение допускает вообще только приближенное решение. Предположим сначала, что все ионы и электроны равномерно распределены по всему объему кристалла, т. е. $n(xyzt)=n(t)$.

Так как левая часть (4) в этом случае не зависит от координат, то и правая часть тоже не должна от них зависеть, но в правой части мы получаем интеграл

$$\int_V p(\rho)\,dV=P(xyz), \tag{5}$$

который является функцией координат [ввиду того, что $p(\rho)\geqslant 0$ и убывает с возрастанием ρ, $P(xyz)$ принимает минимальное значение на поверхности кристалла]. Поэтому в нашем предположении необходимо $P(xyz)$ заменить средним значением

$$\overline{P}=\frac{1}{V}\int_V P(\xi\eta\zeta)\,dV. \tag{6}$$

Решая (4) получаем, как и следовало ожидать, (1) и (2).

Для более точного решения задачи воспользуемся (1) как первым приближением и подставим его в интеграл уравнения (4). Простой интеграцией получаем

$$n(xyzt)=n_0(1+n_0\overline{P}\,t)^{-\delta},\ \text{где}\ \delta=\frac{P(xyz)}{\overline{P}}. \tag{7}$$

Откуда плотность свечения в точке (xyz) будет

$$i(xyzt)=-\frac{dn(xyzt)}{dt}=n_0^2\,\overline{P}\delta(1+n_0\overline{P}t)^{-\alpha},\ \text{где}\ \alpha=1+\delta. \tag{8}$$

Так как среднее значение δ, как это следует из (6) и (7), равно 1, то мы получаем, что интенсивность i в некоторых частях кристалла спадает по гиперболе с $\alpha<2$, в других — с $\alpha>2$. Из (8) следует, что интенсивность свечения всего кристалла

$$I=\int_V i(\xi\eta\zeta t)\,dV=n_0^2\,\overline{P}\int_V\delta(1+n_0\overline{P}t)^{-\alpha}\,dV. \tag{9}$$

Если объем кристалла чрезвычайно мал, по сравнению с областью изменения $p(\rho)$, то по формулам (5) и (6) с точностью до бесконечномалых первого порядка следует, что $P(xyz)=p(0)\,V=\overline{P}$. Откуда из (7) и (8) получаем, что $\delta=1$ и $\alpha=2$, а поэтому (9) совпадает с (2). Если же, наоборот, V значительно больше расстояния (радиуса сферы действия), на котором все еще значительна вероятность нейтрализации иона электроном, то $P(xyz)$ можно считать во всем объеме кристалла постоянной величиной, если только пренебречь объемом поверхностного слоя (толщиной порядка ρ_0), где $P(xyz)$ претерпевает значительные изменения. Так как и в этом случае $P(xyz)=\overline{P}$, аналогичным способом получаем, что (9) эквивалентно (2). Для случая, когда размеры кристалла сравнимы с ρ_0, это, конечно, не будет иметь место.

Расчет кривых затухания по формуле (9) для кристаллов шаровидной формы и различных размеров, если положить при этом $p(\rho)=p_0e^{-h\rho}$,* показывает, что с достаточной точностью

$$I=I_0\frac{a^\alpha}{(\alpha+t)^\alpha},\quad I_0=n_0^2\overline{P},\quad a=\frac{1}{n_0\overline{P}}. \tag{10}$$

* Исследование показывает, что выбор $p(\rho)$ не играет большой роли.

При этом оказывается, что не только I_0 и a, но также и α является функцией радиуса R кристалла.

Зависимость α от радиуса R кристалла

Теоретич.

R	1	2	4	8	16	32	64
α	1.76	1.75	1.75	1.75	1.82	1.92	2

R выражено в ρ_0

Эксперим.(2)

R	10	12	14	17	27	54	69
α	1.44	1.51	1.60	1.73	1.72	1.88	1.96

R выражено в μ

Из первой таблицы следует, что величина α от значения 2 при $R \sim 60$ достигает минимума при $R \sim 10$ радиусам сферы действия и остается неизменной до $R = 1$, когда α опять начинает возрастать. Для $R \ll 1$, как мы указываем, $\alpha = 2$, но вряд ли понятие сферы действия имеет в этом случае физический смысл. Сравнение этих результатов с данными второй таблицы показывает, что на опыте α может иметь значения значительно меньшие 1.75. В некоторых случаях $\alpha = 1$.* Такое расхождение может быть объяснено тем, что при расчете полагался неизменным во всем кристалле вид функции $p(\rho)$.

Если предположить, что вблизи поверхности явления рекомбинации протекают существенно иначе, чем внутри кристалла, то аналогичным методом получаем гиперболы с α, которое может принимать значения в интеграле от 2 до 1.

Если считать правильным и для экспериментальных значений α тот факт, что α принимает минимальное значение уже при R порядка 10 радиусов сферы действия, то, замечая, что α при $R = 10\,\mu$ еще не достигает минимума (в этом можно убедиться, начертив кривую зависимости α от R), получаем, что радиус сферы действия необычайно велик: $\rho_0 \sim 0.1 - 1\,\mu$. Такое большое значение для ρ_0 можно получить и непосредственно из опытных данных. Если предположить, что в начальный момент все центры фосфоресценции (атомы металла) ионизованы, то среднее расстояние между ионами есть величина порядка $0.01\,\mu$. Так как для самого крупного кристаллика (см. эксперим. таблицу) затухание протекает по гиперболе второго порядка ($\alpha = 1.96 \sim 2$), то в нем свободных электронов нет, поэтому среднее расстояние между ионами равно $\sim$ среднему расстоянию между ионами и электронами, потому что только при хаотическом распределении ионов и электронов получается формула (2). Затухание этого кристалла было прослежено при спадании яркости свечения $\sim$ в 10^6 раз. С помощью формул (1) и (2) получаем, что число ионов (или электронов) $n(t)$ при этом уменьшается только в 10^3 раз. Поэтому среднее расстояние между ионами и электронами увеличивается с 0.01 до $0.1\,\mu$, т. е. нижняя граница для $\rho_0 \sim 0.1\,\mu$.

Установленная зависимость затухания от размеров кристаллика, как это следует из самого вывода, обусловливается поверхностными явлениями, существование которых может вызываться не только тем, что ион вблизи поверхности кристалла отличается от своего собрата только своим геометрическим положением, но также и тем, что функция $p(\rho)$ вблизи поверхности меняет свой вид. Из теории следует, что только „малые“ кристаллы затухают по гиперболе с $\alpha < 2$. Можно, однако, на основе уже полученных результатов показать, что это не всегда будет так. Если „крупный“ кристалл фосфора будет возбужден очень неоднородно, или же в нем центры фосфоресценции распределены неравномерно (внутренняя неоднородность), то его можно приближенно рассматривать как сово-

* Будет мною опубликовано в журнале „Советская физика“.

купность маленьких кристалликов. Затухание поэтому будет протекать по гиперболе с $\alpha < 2$. Чем больше внутренняя неоднородность, тем менее резко будет выражена зависимость высвечивания от размеров кристаллика.

Из полученных результатов следует, что толстый слой фосфорного порошка должен вообще затухать медленней, чем тонкий, вследствие неравномерного экранирования при возбуждении наружными кристалликами каждого внутреннего кристаллика, чего конечно не будет в тонком слое. Это подтверждается на опыте(4).

Апроксимирование кривых затухания гиперболами (10) будет тем точней, чем меньше уклоняется α от значения 2 и для очень далеких стадий затухания неверно, так как при очень больших значениях t из (4) всегда получаем, что $I = At^{-2}$, т. е. что $\alpha = 2$. Если исходить из более общего уравнения (3), то кривые высвечивания получаются вообще отличными от гиперболы второго порядка и при $t \to \infty$.

Физический институт, Московский государственный университет.
Физический институт им. П. Н. Лебедева, Академия Наук СССР.
Москва.

Поступило 17 I 1935.

PHYSIK

EINFLUSS DER UNGLEICHMÄSSIGEN VERTEILUNG VON PHOSPHORESZENZZENTREN UND IHNEN VERWANDTEN FAKTOREN AUF DIE ABKLINGUNG DER LENARDSCHEN PHOSPHORARTEN

Von V. V. ANTONOV-ROMANOVSKIJ (ANTONOFF-ROMANOWSKY)

(*Vorgelegt von S. I. Wawilow, Mitglied der Akademie, d. 2. II. 1935*)

Die Lumineszenz der Phosphorarten ist nach der Lenardschen Theorie durch Rekombination von Elektronen mit Ionen bedingt.

Bei Ableiten des Abklingungsgesetzes geht man gewöhnlich von folgendem einfachen Schema aus. Gesetzt, in der Volumeneinheit des erregten Phosphors seien $n(t)$ Ionen und folglich $n(t)$ Photoelektronen vorhanden (der Einfachheit halber sei angenommen, dass keine freien Elektronen vorhanden seien*) und P sei die Durchschnittswahrscheinlichkeit einer Neutralisation des Ions.

Dann ist

$$n(t) = n_0(1 + n_0 \overline{P} t)^{-1}, \tag{1}$$

woraus folgt, dass

$$I = I_0 \frac{a^2}{(a+t)^2}, \quad I_0 = n_0^2 \overline{P} V, \quad a = \frac{1}{n_0 \overline{P}} \tag{2}$$

wenn V das Volumen des Phosphors ist.

Die Lumineszenzintensität verändert sich jedoch nur in seltenen Fällen nach diesem Gesetz. Wir werden nun im folgenden zeigen, dass wenn man die erwähnte Ableitung der Abklingung etwas präzisiert, die Ergebnisse mit den experimentellen Angaben besser übereinstimmen.

* Die Ableitung der Abklingung unter Berücksichtigung von freien Elektronen s. (1).

Die Divergenz zwischen der Formel (2) und dem Experiment lässt sich darauf zurückführen, dass die Wahrscheinlichkeit der Neutralisation eines beliebigen Ions durch ein beliebiges Elektron für ein jedes Paar (Ion und Elektron) sich nicht individuell gestaltet, sondern als konstante Grösse angenommen wird. Es ist einleuchtend, dass die Wahrscheinlichkeit p des elementaren Rekombinationsvorganges von dem gegenseitigen Abstand ρ_{ie} zwischen Ion und Elektron abhängt, so dass $p = p(\rho_{ie})$.

Betrachten wir ein erregtes Phosphorkriställchen vom Volumen V. Es seien $n_i(x_i y_i z_i t)$ und $n_e(x_e y_e z_e t)$ die Ionen bzw. Elektronendichten im Zeitpunkt t. Dann muss die Abnahme von n_i an irgend einem Punkte des Kristalls proportional sein einerseits dem Werte von n_i in diesem Punkte, andererseits der allgemeinen Wahrscheinlichkeit einer Rekombination mit allen Elektronen des Kristalls. Dieses führt unmittelbar zur Gleichung

$$-\frac{dn_i(x_i y_i z_i t)}{dt} = n_i(x_i y_i z_i t) \int_V p(\rho_{ie})\, n_e(\xi_e \eta_e \zeta_e t)\, dV_e \tag{3}$$

Für n_e gilt eine analoge Gleichung.

Untersuchen wir den Sonderfall, wo 100 n_i und n_e im Volumen des Kristalls auf gleiche Weise verteilt sind. Dann erhalten wir, die Indizes für i und e überall fortlassend, statt (3) folgende Gleichung;

$$-\frac{dn(xyzt)}{dt} = n(xyzt) \int_V p(\rho)\, n(\xi\eta\zeta t)\, dV. \tag{4}$$

Diese Gleichung kann im allgemeinen nur annähernd gelöst werden. Nehmen wir zunächst an, dass sämtliche Ionen und Elektronen im ganzen Volumen des Kristalls gleichmässig verteilt sind, d. h. $n(xyzt) = n(t)$.

Da die linke Seite der Gleichung (4) im gegebenen Falle von den Koordinaten nicht abhängt, so muss auch die rechte Seite von ihnen unabhängig sein; auf der rechten Seite erhalten wir aber das Integral

$$\int_V p(\rho)\, dV = P(xyz), \tag{5}$$

welches eine Funktion der Koordinaten ist [da $p(\rho) \geqslant 0$ und mit steigendem ρ an Wert abnimmt, erreicht $P(xyz)$ ein Minimum auf der Oberfläche des Kristalls]. Es muss daher $P(xyz)$ in unserer Voraussetzung durch den Mittelwert

$$\overline{P} = \frac{1}{V}\int_V P(\xi\eta\zeta)\, dV \tag{6}$$

ersetzt werden.

Löst man (4), so erhält man, wie zu erwarten, Gleichungen (1) und (2).

Um die Aufgabe genauer zu lösen, bedienen wir uns der Gleichung (1) als einer ersten Annäherung und setzen sie in das Integral der Gleichung (4) ein. Durch einfaches Integrieren erhält man sodann

$$n(xyzt) = n_0\,(1 + n_0 \overline{P} t)^{-\delta}, \quad \text{wo } \delta = \frac{P(xyz)}{\overline{P}} \text{ ist.} \tag{7}$$

Dann ergibt sich die Lumineszenzdichte im Punkte (xyz) zu:

$$i(xyzt) = -\frac{dn(xyzt)}{dt} = n_0^2\, \overline{P}\delta\,(1 + n_0 \overline{P} t)^{-\alpha}, \text{ wo } \alpha = 1 + \delta \text{ ist.} \tag{8}$$

Da der Mittelwert von δ, wie aus (6) und (7) hervorgeht, gleich 1 ist, so erhält man, dass in einigen Teilen des Kristalls die Intensität i längs einer Hyperbel mit $\alpha < 2$, in den anderen wieder mit $\alpha > 2$ abfällt.

Aus (8) folgt, dass die Lumineszenzintensität des ganzen Kristalls

$$I=\int_V i(\xi\eta\zeta t)\,dV=n_0^2\,\overline{P}\int_V \delta(1+n_0 Pt)^{-\alpha}dV \quad \text{gleich ist.} \tag{9}$$

Ist das Volumen des Kristalls im Verhältnis zum Variationsgebiet von $p(\rho)$ sehr gering, so folgt aus den Formeln (5) und (6) mit einer Genauigkeit bis auf unendlich kleine Grössen erster Ordnung, dass $P(xyz)=p(0)\,V=\overline{P}$. Wir erhalten dann aus (6) und (8), dass $\delta=1$ und $\alpha=2$; es ergibt sich daher, dass (9) mit (2) zusammenfällt. Ist, umgekehrt, V bedeutend grösser als der Abstand (Radius der Wirkungssphäre), bei dem die Wahrscheinlichkeit einer Neutralisation des Ions durch das Elektron immer noch beträchtlich ist, so kann man $P(xyz)$ als konstant im ganzen Volumen des Kristalls annehmen, wenn man nur das Volumen der Oberflächenschicht (deren Dicke von der Grössenordnung von ρ_0 ist) vernachlässigt, wo $P(xyz)$ bedeutende Veränderungen erfährt. Da auch hier $P(xyz)=P$ ist, so erhalten wir auf analoge Weise, dass (9) der Formel (2) äquivalent ist. Ist, dagegen, die Grösse des Kristalls mit ρ_0 vergleichbar, so wird dieses natürlich nicht der Fall sein.

Die Auswertung der Abklingungskurven nach Formel (9) für kugelförmige Kristalle verschiedener Grösse zeigt, dass mit genügender Genauigkeit

$$I=I_0\frac{a^\alpha}{(a+t)^\alpha}\quad I_0=n_0^2\,\overline{P},\quad a=\frac{1}{n_0\,\overline{P}} \tag{10}$$

angenommen werden darf, vorausgesetzt, dass $p(\rho)=p_0\,e^{-h\rho}$.*

Es erweist sich hierbei, dass nicht nur I_0 und a, sondern auch α eine Funktion des Kristallradius R ist.

Beziehung zwischen α und Kristallradius R

Theoret.

R	1	2	4	8	16	32	64
α	1.76	1.75	1.75	1.75	1.82	1.92	2

R in ρ_0 ausgedrückt

Gefunden (2)

R	10	12	14	17	27	54	69
α	1.44	1.51	1.60	1.73	1.72	1.88	1.96

R in μ ausgedrückt

Aus der ersten Tabelle geht hervor, dass die Grösse α ab $R\sim 60$, dem ein Wert von $\alpha=2$ entspricht, fällt, den minimalen Wert bei $R\sim 10$ Radien der Wirkungssphäre erreicht und weiter herab bis $R=1$ unverändert bleibt, um darauf wieder anzusteigen. Bei $R\ll 1$ ist, wie gesagt, $\alpha=2$, jedoch hat hier der Begriff der Wirkungssphäre kaum noch einen physikalischen Sinn. Vergleicht man diese Ergebnisse mit den Angaben der zweiten Tabelle, so ersieht man, dass die Versuche auch solche α-Werte ergeben können, die bedeutend geringer als 1.75 sind. In einigen Fällen ist sogar $\alpha=1$.** Eine derartige Divergenz lässt sich darauf zurückführen, dass bei der Berechnung die Form der Funktion $p(\rho)$ im ganzen Bereich des Kristalls als unveränderlich vorausgesetzt war.

Nimmt man an, dass die Rekombinationserscheinungen in der Nähe der Oberfläche wesentlich anders verlaufen als im Innern des Kristalls, so erhalten wir auf analoge Weise eine Hyperbel, deren α-Werte sich im Bereiche von 2 bis 1 verändern können.

Gilt auch für die experimentell festgestellten α-Werte, dass sie das Minimum schon bei $R\sim 10$ Radien der Wirkungssphäre erreichen, so ergibt sich, wenn man in Betracht zieht, dass α bei $R=10\,\mu$ noch nicht den

* Die Untersuchung zeigt, dass die Wahl von $p(\rho)$ keine wesentliche Rolle spielt.

** Wird von mir in der Zeitschrift „Ssowietskaja Physika" veröffentlicht werden.

Minimalwert erreicht (davon kann man sich leicht überzeugen, wenn man eine Kurve von α in Abhängigkeit von R aufsetzt), — dass der Radius der Wirkungssphäre ungemein gross ist: $\rho_0 \sim 0.1 - 1\,\mu$. Ein derartig grosser Wert für ρ_0 lässt sich auch unmittelbar aus den Versuchsdaten erhalten. Wird vorausgesetzt, dass die Phosphoreszenzzentren (Metallatome) im Anfangsmoment sämtlich ionisiert sind, so hat der mittlere Abstand zwischen den Ionen eine Länge von der Grössenordnung von 0.01 μ. Da bei dem grössten Kriställchen (s. zweite Tabelle) das Abklingen nach einer Hyperbel zweiter Ordnung verläuft ($\alpha = 1.96 \sim 2$), so sind keine freien Elektronen darin vorhanden; daher ist der mittlere Abstand zwischen den Ionen gleich $\sim$ dem mittleren Abstand zwischen den Ionen und Elektronen weil nur bei ungeordneter Verteilung von Ionen und Elektronen die Formel (2) erhalten werden kann. Das Abklingen dieses Kristalls wurde über eine $\sim 10^6$-fache Abnahme der Lumineszenzintensität verfolgt. Aus Formeln (1) und (2) ergibt sich, dass die Anzahl der Ionen (oder Elektronen) $n(t)$ hierbei nur um des 10^3-fache abnimmt. Daher steigt der mittlere Abstand zwischen Ionen und Elektronen von 0.01 auf 0.1 μ, d. h. die untere Grenze für ρ_0 ist $\sim 0.1\,\mu$. Die festgestellte Abhängigkit des Abklingens von der Grösse des Kristalls ist, wie aus der Ableitung selbsth ervorgeht, von Oberflächenerscheinungen bedingt, deren Eintreten nicht nur dadurch hervorgerufen werden kann, dass das in der Nähe der Kristalloberfläche befindliche Ion sich von den anderen Ionen durch seine geometrische Lage unterscheidet, sondern auch dadurch, dass die Funktion $p(\varrho)$ in der Nähe der Oberfläche ihre Form ändert. Aus der Theorie folgt, dass nur „kleine" Kristalle längs einer Hyperbel mit $\alpha < 2$ abklingen. Es lässt sich jedoch an Hand der bereits erhaltenen Resultate zeigen, dass solches nicht immer der Fall ist. Wird ein „grosser" Phosphorkristall sehr ungleichmässig erregt, oder sind darin die Phosphoreszenzzentren ungleichmässig verteilt (innere Inhomogenität), so kann man ihn annähernd als eine Gesamtheit kleiner Kriställchen auffassen. Die Abklingung wird daher längs einer Hyperbel mit $\alpha < 2$ erfolgen. Je grösser die innere Inhomogenität ist, umso weniger scharf wird die Abhängigkeit der Lumineszenz von der Grösse des Kriställchens ausgedrückt sein. Aus den erhaltenen Resultaten geht hervor, dass eine dicke Schicht von Phosphorpulver im allgemeinen langsamer abklingen muss als eine dünne, und zwar infolge ungleichmässiger Abschirmung bei der Erregung eines jeden inneren Kriställchens durch äussere Kriställchen, was bei dünner Schicht natürlich nicht der Fall sein wird. Dieses bestätigt sich in den Versuchen (4).

Die Approximation der Abklingungskurven durch die Hyperbel (10) wird umso genauer sein, je weniger α vom Werte 2 abweicht und ist für sehr fortgeschrittene Abklingungsstadien unrichtig, da wir bei sehr grossen Werten für t stets aus (4) erhalten, dass $I = At^{-2}$, d. h. dass $\alpha = 2$. Geht man von der allgemeineren Gleichung (3) aus, so erhält man Abklingungskurven, die sich im allgemeinen auch bei $t \to \infty$ von einer Hyperbel zweiter Ordnung unterscheiden.

Physikalisches Institut, Moskauer Universität.
Physikalisches Institut,
Akademie der Wissenschaften der UdSSR,
Moskau.

Eingegangen
d. 17. I. 1935.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — LITERATUR

[1] Wawilow, Sow. Phys., 5, 369, 1934. [2] Антонов-Романовский, ДАН, 1934, т. III, № 6, 432. Antonov-Romanovskij, C. R. Acad. Sci. URSS, 1934, vol. III, № 6, 434. [3] Lenard u. s. w., Handb. d. exper. Phys, XXIII, T. I, 1928. [4] Lewschin u. Antonoff-Romanowsky, Sow. Phys., 5, 796, 1934.

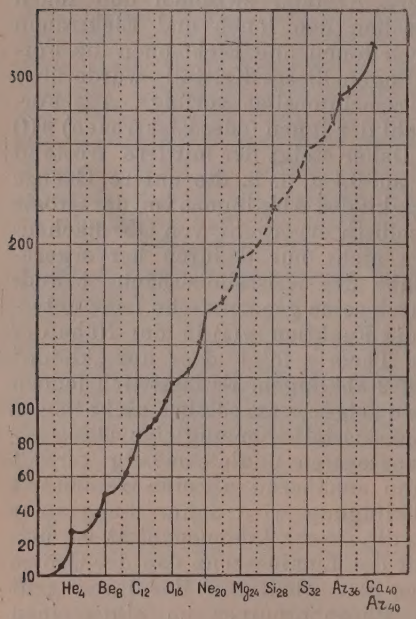
ФИЗИКА

М. П. КОРСУНСКИЙ

ХОД КРИВОЙ ДЕФЕКТА МАССЫ У ЛЕГКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

(*Представлено академиком А. А. Чернышевым 6 II 1935*)

Вигнер, рассматривая ядра состоящими из протонов и нейтронов, показал, что большой дефект массы гелия, по сравнению с дефектом массы дейтона, можно объяснить путем соответственного выбора потенциальной функции. В грубом приближении можно рассматривать эту функцию как глубокую потенциальную яму с дном порядка 100 MeV и шириной 10^{-13} см.



Если считать, что каждая частица — нейтрон или протон — движется в поле всех остальных частиц, находящихся в ядре, то нарастание дефекта массы должно итти приблизительно как квадрат числа частиц. Рассмотрение действительного хода кривой дефекта масс показывает однако, что такое быстрое возрастание дефекта массы имеет место лишь в самом начале кривой (участок H—He), а в дальнейшем имеет место приблизительно линейный ход с несколько еще более замедленным нарастанием у тяжелых элементов.

Если мы пожелаем оставить нейтрон и протон в качестве основных составляющих ядра, то подобный ход кривой дефекта массы ядер может иметь место лишь в том случае, если взаимодействие протон—нейтрон ограничивается только ближайшими соседями, т. е. в том случае, если протоны и нейтроны образуют внутри ядер замкнутые группы. Это допущение, однако, дает монотонную кривую дефекта массы только в очень грубом приближении. В действительности эта кривая должна быть ломанной, причем места изломов будут отвечать заполнению групп. Для того чтобы определить, имеют ли место эти изломы, нами произведено сопоставление массы изотопов у нескольких соседних элементов. Это сопоставление представлено на кривой. Из этого сопоставления отчетливо видно, что такие изломы действительно существуют и приходятся на ядра, состоящие из четного числа протонов и нейтронов.

Проследить такие изломы удается лишь до аргона, так как для более тяжелых элементов массы изотопов либо вовсе неизвестны, либо известны с недостаточной точностью. Участок кривой до аргона и представлен на фигуре.* Пунктиром изображен предполагаемый ход кривой (в участке, где нет данных для атомных весов).

* Значение атомных весов взято из статьи Маттауха (1), масса ядра Be_8 у Кирхнера (2), масса ядра He_5 у Чадвика, Фезера и Дейвиса (3).

Изображаемый на фигуре ход кривой дефекта массы дает основание считать, что легкие ядра (до кальция) состоят из групп, образованных двумя протонами и двумя нейтронами (α-частица). Этот результат находится в соответствии с принципом Паули. Протон и нейтрон обладают „спином“ равным $^1/_2$, следовательно в одной пространственной ячейке может находиться лишь пара однородных частиц с противоположным „спинами“. Третья частица будет иметь „спин“ совпадающим с одной из этой пары, а потому будет располагаться на несколько большем расстоянии, а так как взаимодействие протона с нейтроном с расстоянием изменяется весьма резко, то связь этой третьей частицы с частицами, входящими в замкнутую группу, будет сравнительно малой. Величина связи частиц, входящих в различные группы, может быть оценена следующим образом. Дефект массы He^4 равен 0.027; из кривой видно, что в среднем дефект массы, приходящийся на одну α-частицу, равен 0.032, т. е. энергия связи двух групп (α-частиц) равна приблизительно 5×10^6.

Электро-физический институт.
Ленинград.

Поступило
26 I 1935.

PHYSICS

ON THE MASS DEFECT IN THE HEAVY ELEMENTS

By M. I. KORSUNSKIJ

(*Communicated by A. A. Černyšev, Member of the Academy, 6. II. 1935*)

Wiegner, on the assumption that the nucleus consists of protons and neutrons, tried to account for the considerable mass defect of helium (as compared with that of the deuton) by a suitable choice of the potential function. Roughly speaking, this function can be represented as a deep potential hole, the bottom of which is of the order of 100 MeV, its width being 10^{-13} cm.

If each particle — neutron as well as proton — mowes in the field of all the remaining particles in the nucleus, then the mass defect, to a first approximation, becomes proportional to the square of the number of particles. However, only a small initial part of the actual curve (from H^1 to He^4) shows a sharp increase of the mass defect, and thereafter the curve becomes linear and rises still more slowly on approaching the heavy elements.

On the basis of the above hypothesis that neutrons and protons are the fundamental constituents of the nucleus, the actual course of the curve can be accounted for only by assuming the interaction between the two to be confined to their immediate neighbourhood, i. e. by assuming that the protons and neutrons form closed groups within the nucleus itself. However, the curve plotted on this assumption should resemble a broken rather than a continuous line, the intervals between the breaks corresponding to the separate groups of elements. In order to find out whether such breaks occur, the masses of the isotopes of a few neighbouring elements have been plotted in the above figure (p. 112). As can be easily seen, the resultant curve shows breaks at nuclei formed from an even number of protons and neutrons.

The breeks can only be followed up to argon; for the heavier elements our knowledge of the isotope masses is either entirely lacking or too inac-

curate. It is the part of the curve up to argon which is represented on the figure. Where no exact data on atomic masses are available the assumed course of the curve is indicated by a dotted line.

The general aspect of the curve leads us to suppose that the light nuclei (up to calcium) are formed of groups of two protons and two neutrons (α-particles), a result which is in good agreement with the Pauli principle. Since the „spins" of the proton and the neutron are equal to one half, every space unit can contain only one pair of similar particles with opposite „spins". The „spin" of a third particle will be in the same direction as that of one of the components of the pair, and this particle must therefore be located somewhat farther away. Since the interaction between the proton and the neutron depends considerably on their mutual distance, this third particle will be only loosely bound to the particles forming the closed group. The magnitude of the forces between particles belonging to different groups can be evaluated as follows: the mass defect of He^4 equals 0.027; from the curve the mass defect corresponding to one α-particle works out on the average as 0.032, which means that the energy characterizing the interaction between the two groups (α-particles) is equal to approximately 5×10^6 MeV

Electro-Physical
Institute. Leningrad.

Received
26. I. 1935.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

[1] Mattauch, Phys. ZS, **35**, 609, 1934. [2] Kirchner, Naturwiss., **22**, 480, 1934. [3] Chadwick, Feather and Davies, Proc. Cambr. Phil. Soc., **30**, 357, 1934.

ФИЗИКА

М. И. КОРСУНСКИЙ

ОТСТУПЛЕНИЕ ОТ ФОРМУЛЫ ЗОММЕРФЕЛЬДА ДЛЯ К-УРОВНЯ

(Представлено академиком А. А. Чернышевым 6 II 1935)

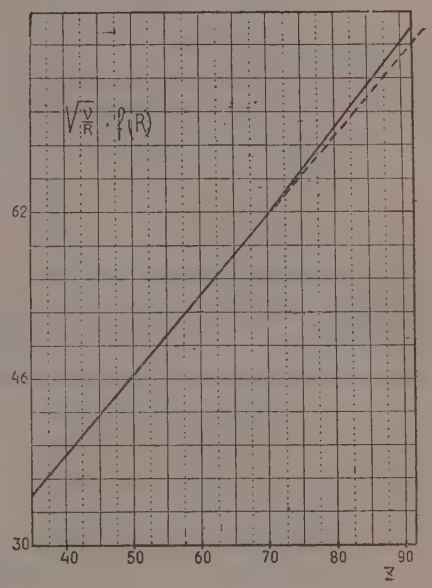
Дирак первый указал (1), что измеренный нами заряд электрона отличается от его истинного заряда. Причина этого лежит в том, что создание электростатического поля связано с образованием своеобразной поляризации электронов, занимающих уровни с отрицательными значениями кинетической энергии, причем эта поляризация вызывает электрическое поле, ослабляющее (экранирующее) поле, созданное внешними зарядами. Измеренная (кажущаяся) величина заряда будет меньше истинной на величину $\alpha = {}^1/_{137}$. Экранировка заряда будет иметь место лишь для медленных электронов. Для быстрых электронов такая поляризация не будет успевать образовываться, и здесь мы в состоянии будем определить истинный заряд электрона.

Однако может быть установлен и более определенный критерий того, что мы имели дело с действительной величиной заряда электрона. Согласно Ферри и Оппенгеймеру (2) этим критерием является значение ускорения электрона mc^3/h. Электроны, движущиеся с таким ускорением, будут проявлять свой полный заряд, электроны же, обладающие меньшим ускорением, будут показывать меньшую величину заряда (screening effect).

Можно было бы думать, что мы сможем установить разницу в величине заряда электрона, сопоставив измерения, произведенные один раз для электрона покоющегося, другой раз для движущегося с ускорением mc^3/h. Однако, согласно Ферри и Оппенгеймеру это не представляется возможным, ибо сами формулы, с помощью которых мы производим описание движения электрона при ускорениях порядка mc^3/h, будут верны лишь до множителя α.

Так как и кажущееся изменение заряда и отступление в уравнении движения наступают при ускорении электрона порядка mc^3/h, то представляет некоторый интерес проверить, не существует ли среди уже известных нам явлений таких, которые показывают аномалии при указанном Оппенгеймером и Ферри ускорении электрона. Если рассматривать боровский электрон, то его ускорение при движении по круговой орбите будет

$$j = \frac{16\,\pi^4 m Z^3 e^6}{h^4}.$$



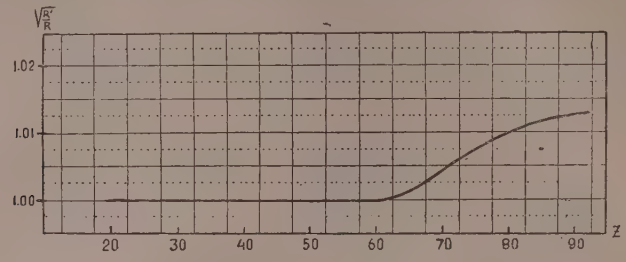
Фиг. 1. — Fig. 1.

Эта величина ускорения будет численно равна критическому значению mc^3/h для $Z=74$. Таким образом у электронов K-уровня легких элементов должен быть преуменьшенный (экранированный) заряд, а у тяжелых элементов должен проявляться их истинный заряд. Изменение заряда электрона приведет к изменению постоянной Ридберга, в которую заряд электрона входит во второй степени. Изменение постоянной Ридберга в свою очередь приведет к отступлению от формулы Зоммерфельда, которая может быть теперь записана так

$$\sqrt{\frac{\nu}{R}}\left\{1+\frac{\alpha^2 Z^2}{n^2}\left(\frac{n}{k}-\frac{3}{4}\right)+\frac{\alpha^4 Z^4}{n^4}\left(\frac{1}{4}\frac{n^3}{k^3}+\frac{3}{4}\frac{n^2}{k^2}-\frac{3}{2}\frac{n}{k}+\frac{5}{8}\right)+\frac{\alpha^6 Z^6}{n^6}\left(\frac{1}{8}\frac{n^5}{k^5}+\right.\right.$$
$$\left.\left.+\frac{3}{8}\frac{n^4}{k^4}+\frac{1}{8}\frac{n^3}{k^3}-\frac{15}{8}\frac{n^2}{k^2}+\frac{15}{8}\frac{n}{k}-\frac{35}{64}\right)\right\}^{-\frac{1}{2}}=\frac{Z}{n}\sqrt{\frac{R'}{R}}=\sqrt{\frac{\nu}{R}}\cdot f(Z),$$

где R — значение постоянной Ридберга для медленных электронов, а R' ее действительное значение. Графическое построение величины $\sqrt{\frac{\nu}{R}}\cdot f(Z)$ как функции атомного номера Z для уровней L_{I}, L_{II} и L_{III} и K показало, что в то время как для всех трех уровней L (в интервале от 40—92 элемента) эта зависимость выражается прямой линией, для уровня K существует заметное отклонение от линейного хода, начинающееся приблизительно у 65—70 элемента. При построении графика за исходные данные были взяты значения края полосы поглощения различных элементов, приведенные в книге Зигбана [3]. Степень отклонения от прямой

линии указана на фиг. 2. Для урана оно достигает значения 1.3%. Это по порядку величины подходит к ожидаемому значению α, так как $\sqrt{R}$ меняется пропорционально заряду электрона.*



Фиг. 2. — Fig. 2.

Следует отметить здесь, что указанное выше отступление от формулы Зоммерфельда не может быть результатом несовершенного учета влияния на K-электрон остальных электронов атома. Эта „внешняя" экранировка для серии L выражена более резко, а потому там это влияние должно было бы быть более отчетливо выраженным.

Сибирский
физико-технический институт.
Томск.

Поступило
26. I. 1935.

PHYSICS

DEVIATIONS FROM THE SOMMERFELD FORMULA FOR THE K-LEVELS

By M. I. KORSUNSKIJ

(*Communicated by A. A. Černyšev, Member of the Academy, 6. II. 1935*)

Dirac (1) was the first to show that the empirical value of the electronic charge differed from the true one, and this he ascribed to some peculiar polarization of the negative energy electrons caused by the existence of an external electrostatic field. The above polarization, in its turn, creates an electrostatic field which lessens the strength of that produced by the external charges (screening effect). The measured (apparent) value of the charge is less than the true one by $\alpha = {}^1/_{137}$.

This screening effect only occurs with slow electrons; in the case of swift electrons the polarization does not have time to develop, and it is thus possible to determine the true value of the charge.

Furry and Oppenheimer(2) have suggested a more definite criterion as to whether, in any given case, one is dealing with the true electronic charge, this criterion being the acceleration value. The true value of the electronic charge can be obtained only with electrons moving with an acceleration exceeding the critical value mc^3/h; whenever the acceleration is less, the measured value remains below the true one (screening effect).

* В действительности, однако, должно иметь место несколько большее изменение $\sqrt{R}$, так как для тяжелых элементов наряду с изменением кажущегося заряда электрона будет иметь место и кажущееся изменение заряда ядра, так как размеры орбиты K-электрона тяжелых элементов будут порядка h/mc.

At first sight it would seem possible to determine the difference in the electronic charges by carrying out two sets of measurements: one with electrons at rest and one with electrons moving with an acceleration equal to mc^3/h. No definite results would, however, be obtained in this way, since, as shown by Furry and Oppenheimer, the accuracy of the formulae characterizing the electronic movement for accelerations approaching mc^3/h is of the same order as the above factor $\alpha = {}^1/_{37}$.

The apparent variation of the charge and the deviations from the formulae make their appearance only at accelerations of the order mc^3/h; it seems worthwhile, therefore, to examine whether, among known phenomena, there really exists any which reveals an abnormal behaviour at the critical acceleration indicated by Furry and Oppenheimer. In the case of Bohr's revolving electron, the acceleration is

$$j = \frac{16\,\pi^4\,Z^8\,e^6\,m}{h^4},$$

an expression which attains the critical value mc^3/h for $Z = 74$. Thus, for the K-electrons of the light elements, the charge is always given too low a value, the true value being obtained only with the heavy elements. This underestimating of the electronic charge affects the magnitude of the Rydberg constant inasmuch as the expression for the latter contains the square of the electronic charge. In its turn, this will lead to deviation from the Sommerfeld formula which now reads:

$$\sqrt{\frac{\nu}{R}}\left\{1+\frac{\alpha^2 Z^2}{n^2}\left(\frac{n}{k}-\frac{3}{4}\right)+\frac{\alpha^4 Z^4}{n^4}\left({}^1/_4\frac{n^3}{k^3}+{}^3/_4\frac{n^2}{k^2}-{}^3/_2\frac{n}{k}+{}^5/_8\right)+\frac{\alpha^6 Z^6}{n^6}\left({}^1/_8\frac{n^5}{k^5}+\right.\right.$$

$$\left.\left.+{}^3/_8\frac{n^4}{k^4}+{}^1/_8\frac{n^3}{k^3}-{}^{15}/_8\frac{n^2}{k^2}+{}^{15}/_8\frac{n}{k}-{}^{35}/_{64}\right)\right\}^{\frac{1}{2}}=\frac{Z}{n}\sqrt{\frac{R'}{R}}=\sqrt{\frac{\nu}{R}}f(Z),$$

where R is the Rydberg constant for slow electrons and R' its true value.

For the three L-levels (for any element between $Z = 42$ and $Z = 92$) the value $\sqrt{\frac{\nu}{R}}\cdot f(Z)$ plotted against the atomic number yields a straight line. For the K-level, a linear course is obtained only up to $Z = 65$—70. For the diagrams the limit of the absorption band for the different elements has been taken from Siegbahn's data ([3]). Fig. 2 (p. 116) shows the extent to which the actual curve differs from a straight line. In the case of uranium the difference amounts to $1.3\,^0/_0$, which does not exceed the expected value, considering that $\sqrt{R}$ is directly proportional to the electronic charge *.

We wish to emphasize that the above deviations from the Sommerfeld formula cannot be ascribed to an incomplete allowance for the influence exerted by the remaining electrons on those in the K-level. This „external" screening effect is more pronounced in the L-series, where the above influence will therefore be more marked.

Siberian Physico-Technical Institute.
Tomsk.

Received
26. I. 1935.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

[1] „Атомное ядро", доклад Дирака. Leningrad Nuclear Conference, 1933. [2] Phys. Rev., **45**, 245, 1934. [3] Siegbahn, Spektroskopie der Röntgenstrahlen.

* In actual fact, the frequency $\sqrt{\nu/R}\,f(z)$ will vary in a more pronounced way, since, in the heavy elements, we have to deal not only with a variation of the apparent charge but with an apparent variation of the nucleus itself, owing to the dimensions of the K-orbit, which are of the order of h/mc.

ФИЗИКА

А. А. ЗАЙЦЕВ и Г. В. СПИВАК

ОБ ОБМЕНЕ ЭНЕРГИЕЙ МЕЖДУ АТОМАМИ НЕОНА, АРГОНА И РТУТИ С ТВЕРДОЙ СТЕНКОЙ

(*Представлено академиком С. И. Вавиловым 6 I 1935*)

1. Как известно, эксперименты по теплопроводности разреженных газов и расчеты теплопередачи через газ, в предположении о выравнивании при соударениях средней энергии газовых молекул со средней энергией атомов твердой стенки, не находятся между собою в согласии (1). Процесс обмена энергией при соударении газового атома с твердой стенкой регулируется величиной коэффициента аккомодации (2) (к. а.), который может меняться между нулем и единицей. Чем ближе к единице к. а., тем более совершенен обмен энергией.

Изучение к. а. может представлять интерес с разных точек зрения. Так, например, от его величины зависит тепловой режим тонкой нити, помещенной в газ, если средний свободный пробег в газе несколько больше поперечника нити; значение к. а. существенно для показаний теплового манометра Пирани и радиометрических эффектов (3). Наибольший интерес в измерениях к. а., пожалуй, представляет зависимость этого коэффициента от рода и состояния поверхности твердого тела, что позволяет поставить метод изучения к. а. в соответствие с применением для тех же целей метода диффракции электронного пучка. Отметим, что метод изучения к. а. может давать в некоторых случаях однозначные ответы и для поликристаллических поверхностей.

Целью настоящей работы было изучение к. а. благородных и одноатомных газов на металлической поверхности. С одной стороны, представлял интерес ход этого коэффициента в зависимости от массы газового атома в возможно широком интервале атомных весов. С другой стороны, было произведено „зондирование“ адсорбированного слоя кислорода, углекислоты и аргона на поверхности металла атомами благородного газа. Исследовался также температурный ход к. а. неона и аргона в интервале от 300 до 600° К.

2. Измерения к. а. производились на вольфраме, который в виде тонкой нити диаметром 0.06 мм мог натягиваться по оси цилиндрической стеклянной трубки. Длина стеклянных трубок была от 30 до 35 см и трубка имела диаметр от 10 до 12 мм. Существенное внимание было обращено на устройство вводов электрического тока, нагревающего нить. Вводы в виде толстых никелевых проводов впаивались в капиллярную трубку, которая поддерживалась при той же температуре, что и вся стеклянная трубка. Это обеспечивало перенос тепла лишь с поверхности тонкой нити, свободно омываемой газом. Трубка была прикреплена к вакуумной установке, позволявшей как откачивать трубку до высокого вакуума, так и наполнять ее разными газами обычно, для освобождения от паров ртути, медленно пропускаемыми через ловушку погруженную в жидкий азот. Доля тепла, теряемая нитью за счет теплопроводности газа (молекулярная теплопроводность), может быть найдена путем составления разницы между мощностью, необходимой для нагревания нити до какой-нибудь произвольной температуры в газе и мощностью, нужной для поддержания нити при той же температуре в вакууме. Этим определяется, обычно, поправка на потери тепла, благодаря излучению и теплопроводности подводящих проводов. Для случая нагретой нити, окруженной замкнутой поверхностью, когда средний радиус этой поверхности велик по сравнению с радиусом нити, имеем:

$$q = 1.74 \cdot 10^{-4} \frac{\alpha p (T_1 - T_2)}{\sqrt{\mu T_2}} \text{ кал/см}^{-2}\text{/сек.}^{-1}, \qquad (1)$$

где q — тепло, теряемое вследствие молекулярной теплопроводности одноатомного газа, μ — молекулярный вес газа, T_1 и T_2 — температура нити и внешней холодной

стенки, a — коэффициент аккомодации газового атома на поверхности нити, p — давление газа. Для определения мощности, получаемой нитью, можно было одновременно измерять как ее сопротивление, так и силу тока, идущую через нить. При измерении сопротивления нити были приняты предосторожности, дабы сопротивление измерительной цепи не менялось с изменением температуры нити. Изменение тока при пуске газа определялось чувствительным прибором по методу компенсации. Можно было также определить мощность на нити измерением ее сопротивления и падения напряжения на ней. Существенное внимание было также обращено на достаточное обезгаживание нити, трубки и очистку газа, ибо известно (4), что недостаточное обезгаживание ведет к значениям к. а., отличающимся от значения на чистой поверхности. Во всех измерениях, проведенных нами, температура нити, определяемая из ее сопротивления, превышала температуру стенок трубки на 30—40°. Точность измерений к. а. была порядка 10%.

Первоначальные измерения к. а. были проведены с неоном и аргоном на вольфрамовой нити. Газ, очищенный обычными методами от примеси неблагородных газов, перед впуском в измерительную трубку еще раз очищался интенсивным тлеющим разрядом в продолжение нескольких часов между специальной системой электродов. Обычно для измерения к. а. неона и аргона служила одна и та же измерительная трубка. Измерения проводились на „свежей“ нити сперва с неоном, затем, после небольшого прокаливания нити, с аргоном. После изготовлялась еще одна трубка, на которой измерения производились сначала с аргоном, а затем с неоном. Такой порядок измерения служил для избежания влияния эффекта „старения“, который проявляется в увеличении числа неровностей на нити, вследствие ее прокаливания. „Старение“ нити, как показали эксперименты Робертса (4) и Михельса (5), ведет к увеличению к. а.

Наши эксперименты показали, что к. а. аргона примерно в два раза больше к. а. неона. Отношение это не меняется от порядка измерения, и на эти измерения не наложен эффект „старения“ нити. Измеренное нами значение к. а. неона близко к значению, найденному Робертсом, опубликовавшим данные для к. а. гелия и неона. После измерения к. а. неона и аргона на чистой поверхности вольфрама трубка и нить обезгаживаются. Затем в трубку вводится кислород, который остается в установке в течение времени, достаточного для его заметной адсорбции, после чего он откачивается. Измерение к. а. неона и аргона на вольфраме с адсорбированной пленкой кислорода производилось в таком же порядке, как и на чистой поверхности. Для опытов с нитью, имеющей адсорбированную пленку углекислоты, применялся новый экземпляр трубки.

Эти опыты показали, что к. а. неона и аргона возрастают на адсорбированной пленке в зависимости от рода пленки. Мы также пробовали насытить предварительно обезгаженную нить аргоном и измерить к. а. неона на этой пленке. Но эти измерения давали те же результаты, что и измерения на чистой поверхности вольфрама. Это показывает, что при температурах нити, близких к комнатной, адсорбция аргона на вольфраме незначительна. Этот результат согласуется с данными об адсорбции аргона, получаемыми при изучении рассеивания с поверхности электронного потока. В новый экземпляр трубки могла быть введена под вакуумом тщательно очищенная ртуть. Трубка отпаивалась от установки так, чтобы газы, выделяющиеся при отпайке, не попали в трубку. Трубка затем помещалась в электрическую печь, температура коей поддерживалась постоянной. Температура трубки могла при этом контролироваться измерением сопротивления другой вольфрамовой нити, навернутой в спираль извне на стенку трубки. Величина давления ртутных паров определялась из таблиц* и была такова, чтобы свободный пробег ртутного атома был несколько больше диаметра трубки. Из этих измерений можно было определить к. а. ртутного атома на вольфраме. Зависимость к. а. неона и аргона от температуры исследовалась нами в интервале от 293 до 573° К.

* Расхождение определенной разными авторами зависимости давления ртутного пара от температуры, дает некоторую неточность в вычислении к. а. ртутного атома.

При этих измерениях обезгаживание производилось до температур более высоких, чем те, при которых производились измерения. Колебания в измерениях к. а. были порядка 10—20%, так что в этом интервале температур можно считать к. а. этих газов практически постоянными. Результаты наших измерений сведены в таблицу 1.

Таблица 1 — Tabelle 1

Значение коэффициентов аккомодации
Werte der Akkomodationskoeffizienten

Газ—Gas	Поверхность — Oberfläche		
	W	$W + O_2$	$W + CO_2$
Ne	0.05	0.33	0.15
Ar	0.1	0.63	0.24
Hg	0.58	—	—

3. Рассмотрение цифр первого столбца показывает, что к. а. неона, аргона и ртути растут примерно линейно с атомным весом соответствующего газа. Отношение к. а. аргона и неона на кислородной пленке (второй столбец) остается тем же, что и на чистом вольфраме, хотя каждый к. а. возрос примерно в 6 раз, что представляется естественным связать с отношением веса атома вольфрама к весу кислородной молекулы, равному тоже 6. Таким образом, на кислородной пленке подтвердились результаты, полученные в отношении линейного хода к. а. на чистой поверхности; естественно предположить, что при наличии кислородной пленки взаимодействие прилетающего атома происходит лишь с одной молекулой кислорода, ибо соблюдается простое соотношение масс. Данные третьего столбца не поддаются такой простой интерпретации, возможно в силу недостаточно полного покрытия поверхности вольфрама слоем газа или вследствие некоторого загрязнения углекислоты. Обсуждая свои данные, Робертс приходит к заключению, что линейного возрастания к. а. с массой не наблюдается; делая это заключение, он опирается на свои эксперименты с двумя газами — неоном и гелием. Возможно, что гелий действительно дает отклонения от закона линейного возрастания к. а. Что же касается к. а. неона, то значение, полученное нами (0.05), близко к значению, найденному Робертсом (0.07), что указывает на одинаковую точность измерений к. а. у нас и у Робертса. Экспериментально определенное нами возрастание к. а. неона, аргона и ртути в отношении масс этих атомов вряд ли является случайным.

4. В теории теплопереноса через разреженный газ, развитой Кнудсеном, к. а. является эмпирической постоянной. Теория Бауле [6] пробует объяснить несовершенство теплового обмена тем, что из общего потока молекул, попадающих на стенку, часть их ν испытывает соударение со стенкой лишь один раз, за время которого кинетические энергии газовой молекулы и атома твердого тела не уравниваются. По этой теории к. а.

$$\alpha = 1 - \alpha\nu,$$

где

$$\alpha = (m^2 + m_1^2)/(m + m_1)^2$$

и

$$\nu = \frac{\pi}{2}\left(\frac{\sigma + \sigma_1}{2}\right)^2 \frac{1}{\mathfrak{A}^2}\left(\frac{m_1 - m}{2m_1} + \ln\frac{4\mathfrak{A}}{\sigma + \sigma_1}\right),$$

где m, σ и m_1, σ_1 массы и диаметры атома газа и атома твердого тела, $\mathfrak{A}$ расстояние между центрами атомов в решотке твердого тела. [Отметим, что в оригинальной работе Бауле (стр. 161) величина $1/\mathfrak{A}^2$ пропущена.]

Согласие теории Бауле с нашими экспериментами проверялось нами двумя способами. 1) Задавшись значениями для m, σ, m_1, σ_1 из таблиц, можно по формулам подсчитать ν и a. Подстановка дала для к. а. отрицательное значение! 2) Взяв для a значение из эксперимента, можно было найти $\alpha\nu$, а затем и ν. Это дало для ν значение > 1, что противоречит физическому смыслу этой величины, ибо ν не может быть больше единицы. Теория Бауле не находится в согласии с нашими экспериментальными данными. По ряду других вопросов (коэффициент скольжения газов) отмечено также несоответствие теории Бауле эксперименту ([7]).

Рассмотрение обмена энергии между газовыми атомами и стенкой было произведено в последнее время в ряде работ методами квантовой механики ([8]). Ценер приходит к такому выражению для к. а.:

$$a = \pi^2 (m/m_1)\, \chi(\theta/t)\, \Omega(d/\lambda).$$

Массы атомов входят во второй и последний множитель. Если считать влияние массы, входящей в функцию Ω, малым (λ — де-бройлевская длина волны приближающегося атома газа) по сравнению с соотношением масс, входящим во второй множитель, то это выражение дает объяснение как линейному возрастанию к. а. с атомным весом газа, так и влиянию адсорбированной пленки кислорода. Сопоставление достаточно строго развитой квантово-механической теории с экспериментом позволит найти правильный вид потенциальной кривой, изучить взаимодействия атомов газа с атомами твердого тела, поле у поверхности металла, расположение адсорбированной пленки газа, степень покрытия адсорбированным газом металла и другое.

Научно-исследовательский институт физики
Московского государственного университета.
Лаборатория электрических явлений в газах.

Поступило
6 I 1935.

PHYSIK

ÜBER DEN ENERGIEAUSTAUSCH ZWISCHEN NEON-, ARGON- UND QUECKSILBERATOMEN UND EINER FESTEN WAND

Von A. A. ZAICEV (SAIZEW) und G. V. SPIVAK (SPIWAK)

(*Vorgelegt von S. I. Wawilow, Mitglied der Akademie, d. 6. I. 1935*)

1. Bekanntlich befinden sich die Experimente über die Wärmeleitung verdünnter Gase nicht in Einklang mit den Berechnungen der Wärmeübertragung durch das Gas, in denen vorausgesetzt wird, dass sich bei Zusammenstössen die mittlere Energie der Gasmoleküle mit der mittleren Energie der Wandatome ausgleicht ([1]). Der Energieaustausch bei Zusammenstoss eines Gasatoms mit einer festen Wand wird durch den Akkomodationskoeffizienten ([2]) (A. K.) reguliert, dessen Wert sich zwischen 0 und 1 ändern kann. Je näher der A. K. bei 1 liegt, desto vollständiger ist der Energieaustausch.

Das Studium des A. K. bietet von verschiedenen Gesichtspunkten aus Interesse. So hängt z. B. von seiner Grösse die Wärmebilanz eines dünnen, in das Gas gebrachten Fadens ab, wenn die mittlere freie Weglänge im Gas etwas grösser ist als die Dicke des Fadens; der Wert des A. K. ist wesentlich für die Angaben des thermischen Manometers von Pirani und für die radiometrischen Effekte ([3]). Am interessantesten an den Messungen des A. K. ist aber vielleicht der Umstand, dass dieser Koeffizient von der Art und Beschaffenheit der festen Oberfläche abhängt. Das erlaubt die Methode der Untersuchung des A. K. der zu den gleichen Zwecken angewandten Methode der Elektronenbeugung an die Seite zu stellen. Es sei bemerkt, dass die Methode der Untersuchung des A. K. in bestimmten Fällen auch für polykristallinische Oberflächen eindeutige Ergebnisse liefern kann.

Ziel vorliegender Arbeit war die Untersuchung des A. K. von Edelgasen und einatomigen Gasen an einer metallischen Oberfläche. Von Interesse war einerseits der Verlauf dieses Koeffizienten in Abhängigkeit von der Masse des Gasatoms in einem möglichst weiten Atomgewichtintervall. Andererseits wurde eine „Sondierung" der auf der Metalloberfläche absorbierten Sauerstoff-, Kohlensäure- und Argonschicht mit Edelgasatomen durchgeführt. Untersucht wurde ferner die Temperaturabhängigkeit des A. K. für Neon und Argon im Intervall von 300 bis 600° K.

2. Die Messungen des A. K. wurden an Wolfram ausgeführt, welches in Form eines dünnen Fadens von 0.06 mm Durchmesser längs der Achse eines zylindrischen Glasrohrs ausgespannt werden konnte. Die Glasrohre waren 30—35 cm lang und hatten einen Durchmesser von 10—12 mm. Besondere Aufmerksamkeit wurde der Einrichtung der Stromzuführungen für die Erhitzung des Fadens zugewandt. Die Zuführungen wurden in Form dicker Nickeldrähte in eine Kapillare eingeschmolzen, die auf der gleichen Temperatur wie das ganze Glasrohr gehalten wurde. Hierdurch wurde erreicht, dass eine Wärmeübertragung nur von der Oberfläche des dünnen, frei vom Gas umspülten Fadens aus stattfand. Das Rohr war an eine Vakuumapparatur angeschlossen, mit deren Hilfe man es bis auf Hochvakuum auspumpen und dann mit verschiedenen Gasen füllen konnte. Die Gase wurden gewöhnlich zur Befreiung von Hg-Dampf langsam durch eine in flüssigen Stickstoff getauchte Falle hindurchgelassen. Den durch die Wärmeleitung des Gases (molekulare Wärmeleitung) verursachten Wärmeverlust des Fadens kann man finden, wenn man die Leistung, die zur Erwärmung des Fadens bis zu irgend einer beliebigen Temperatur im Gas erforderlich ist, mit der Leistung vergleicht, die man braucht, um den Faden im Vakuum auf der gleichen Temperatur zu halten. So bestimmt man gewöhnlich die Korrektur für Wärmeverluste, die durch Ausstrahlung und Wärmeleitung der Stromzuführungen hervorgerufen werden. Für den Fall, dass der geheizte Faden von einer geschlossenen Oberfläche umgeben ist, wobei der mittlere Radius dieser Oberfläche gross ist gegen den Radius des Fadens, haben wir

$$q = 1.74 \cdot 10^{-4} \frac{ap\,(T_1 - T_2)}{\sqrt{\mu T_2}} \text{ cal/cm}^{-2}\text{/sec.}^{-1}, \qquad (1)$$

wo q den durch die molekulare Wärmeleitung eines einatomigen Gases erzeugten Wärmeverlust, μ das Molekulargewicht des Gases, T_1 und T_2 die Temperaturen des Fadens und der kalten Aussenwand, a den Akkomodationskoeffizienten des Gasatoms an der Fadenoberfläche, p den Gasdruck bedeutet. Zur Bestimmung der vom Faden aufgenommenen Leistung konnte man gleichzeitig den Fadenwiderstand und die durch den Faden gehende Stromstärke messen. Bei der Messung des Fadenwiderstandes war Vorsorge getroffen, dass sich der Widerstand des Messkreises nicht mit Änderung der Fadentemperatur änderte. Die Stromänderung beim Einlassen des Gases wurde mit einem empfindlichen Instrument nach einem kompensatorischen Verfahren bestimmt. Man konnte auch die Leistung am Faden bestimmen durch Messung seines Widerstandes und des Spannungsabfalls längs des Fadens. Wesentliche Aufmerksamkeit wurde auch auf hinreichende Entgasung von Faden und Rohr und auf die Reinigung des Gases gerichtet; denn bekanntlich ([4]) führt ungenügende Entgasung zu A. K.-Werten, die sich von dem Wert an einer reinen Oberfläche unterscheiden. In allen von uns ausgeführten Messungen war die Temperatur des Fadens, die aus seinem Widerstand bestimmt wurde, um 30—40°

höher als die Temperatur der Rohrwand. Die Genauigkeit der Messungen des A. K. war von der Ordnung von 10%.

Die ersten Messungen des A. K. wurden mit Neon und Argon an einem reinen Wolframdraht ausgeführt. Das Gas wurde mit den üblichen Methoden von Fremdgasbeimengungen befreit und dann vor dem Einlass in das Messrohr noch einmal mehrere Stunden lang durch eine intensive Glimmentladung zwischen einem besonderen Elektrodensystem gereinigt. Gewöhnlich diente für die Messung des A. K. von Neon und Argon ein und dasselbe Messrohr. Die Messungen wurden am „frischen" Faden zuerst mit Neon und dann, nach einigem Ausglühen des Fadens, mit Argon ausgeführt. Später wurde noch ein Rohr angefertigt, indem die Messungen zuerst mit Argon und dann mit Neon ausgeführt wurden. Eine solche Messordnung wurde gewählt, um den Einfluss der „Alterung" zu vermeiden. Die „Alterung" des Fadens äussert sich in einer vermehrten Zahl von Unebenheiten, die von seiner Glühung herrühren, und führt, wie die Versuche von Roberts (4) und Michels (5) gezeigt haben, zu einer Steigerung des A. K.

Unsere Versuche zeigten, dass der A. K. von Argon ungefähr zweimal so gross ist wie der A. K. von Neon. Dieses Verhältnis wird von der Reihenfolge der Messungen nicht beeinflusst und der „Alterungs"-Effekt des Fadens überlagert sich diesen Messungen nicht. Die von uns gemessenen A. K.-Werte des Neon liegen nahe bei den von Roberts gefundenen, der Daten für den A. K. des Helium und Neon veröffentlicht hat. Nach Abmessung des A. K. von Neon und Argon an der reinen Wolframoberfläche wurde Rohr und Faden entgast. Dann wurde Sauerstoff in das Rohr eingelassen, der so lange darin blieb, bis eine merkliche Adsorption stattgefunden hatte. Dann wurde er abgepumpt. Die Messung des A. K. von Neon und Argon an Wolfram mit einer Adsorptionshaut von Sauerstoff in derselben Ordnung geschah wie an der reinen Wolframoberfläche. Für die Versuche mit einem Faden, der eine Adsorptionshaut von Kohlensäure besass, wurde ein neues Rohr verwandt.

Diese Versuche zeigten, dass der A. K. für Neon und Argon an einer Adsorptionshaut wächst und zwar in Abhängigkeit von der Art der Haut. Wir versuchten auch, den vorher entgasten Faden mit Argon zu sättigen und dann den A. K. des Neon an dieser Haut zu messen. Aber diese Messungen gaben die gleichen Resultate wie an der reinen Wolframoberfläche. Dieses zeigt, dass bei Fadentemperaturen nahe an Zimmertemperatur die Adsorption des Argon an Wolfram unbedeutend ist. Dieses Ergebnis stimmt überein mit Adsorptionsdaten für Argon, die sich bei der Untersuchung von Elektronenbeugung an Oberflächen ergeben. In ein neues Rohrexemplar konnte unter Vakuum sorgfältig gereinigtes Quecksilber eingeführt werden. Das Rohr wurde von der Apparatur so abgeschmolzen, dass die beim Abschmelzen freiwerdenden Gase nicht ins Rohr gelangten. Dann wurde es in einen elektrischen Ofen gebracht, dessen Temperatur konstant gehalten wurde. Die Temperatur des Rohres konnte hierbei durch Messung des Widerstandes eines anderen Wolframfadens kontrolliert werden, der von aussen in einer Spirale auf die Rohrwand gewickelt war. Der Hg-Dampfdruck wurde aus Tabellen* bestimmt und war so gross, dass die freie Weglänge des Hg-Atoms etwas grösser war als der Rohrdurchmesser. Aus diesen Messungen konnte man den A. K. des Hg-Atoms an Wolfram bestimmen. Die Abhängigkeit des A. K. für Neon und Argon von der Temperatur wurde von uns im Intervall von 293 bis 573° K untersucht. Bei diesen Messungen wurde die Entgasung bis zu Temperaturen getrieben, die höher lagen als die Messtemperaturen. Die Schwankungen in den A. K.-Messungen waren von der Ordnung von 10—20%, sodass

* Die Abweichungen der von verschiedenen Autoren bestimmten Hg-Dampfdruckkurven untereinander geben eine gewisse Ungenauigkeit in der Berechnung des A. K. des Hg-Atoms.

man in diesem Temperaturintervall die A. K. dieser Gase praktisch als konstant ansehen kann. Die Ergebnisse unserer Messungen sin din der Tabelle angeführt (siehe S. 120).

3. Die Betrachtung der Zahlen in der ersten Spalte zeigt, dass die A. K. von Neon, Argon und Quecksilber ungefähr linear mit dem Atomgewicht des betreffenden Gases wachsen. Das Verhältnis der A. K. von Argon und Neon an der Sauerstoffhaut (zweite Spalte) bleibt das gleiche wie am reinen Wolfram, obwohl jeder A. K. auf ungefähr das 6-fache gewachsen ist. Offenbar besteht hier ein Zusammenhang mit dem Verhältnis des Atomgewichts von Wolfram zum Molekulargewicht von Sauerstoff, welches auch gleich 6 ist. Somit wurden an der Sauerstoffhaut die Ergebnisse inbezug auf den linearen Verlauf des A. K. an der reinen Oberfläche bestätigt; offenbar besteht bei Vorhandensein der Sauerstoffhaut eine Wechselwirkung des anfliegenden Atoms nur mit einem Sauerstoffmolekül, denn man beobachtet ein einfaches Massenverhältnis. Die Daten der dritten Spalte unterziehen sich keiner so einfachen Deutung, vielleicht infolge unzureichender Bedeckung der Wolframoberfläche mit der Gasschicht, aber vielleicht auch infolge geringer Verunreinigungen der Kohlensäure. Bei der Diskussion seiner Ergebnisse kommt Roberts zu dem Schluss, dass kein lineares Anwachsen des A. K. mit der Masse zu beobachten ist; dabei sem Schluss stützt er sich auf seine Versuche mit zwei Gasen, Neon und Helium. Möglicherweise gibt Helium wirklich eine Abweichung von der linearen Form für die Zunahme des A. K. Was aber den A. K. von Neon anlangt, so liegt der von uns erhaltene Wert (0.05) nahe bei dem von Roberts gefundenen (0.07), was für gleiche Genauigkeit der A. K.-Messungen bei uns and bei Roberts spricht. Das von uns bestimmte Anwachsen der A. K. von Neon, Argon und Quecksilber im Verhältnis der Massen dieser Atome dürfte kaum nur zufälliger Natur sein.

4. In der Knudsenschen Theorie des Wärmetransportes durch ein verdünntes Gas ist der A. K. eine empirische Konstante. Die Theorie von Baule (6) versucht die Unvollständigkeit des Wärmeaustausches dadurch zu erklären, dass aus dem allgemeinen Strom der Moleküle, die an die Wand geraten, ein gewisser Teil ν einen Zusammenstoss mit der Wand nur einmal erleidet, wobei sich die kinetischen Energien des Gasmoleküls und des Atoms des festen Körpers nicht ausgleichen. Nach dieser Theorie ist der A. K.

$$a = 1 - \alpha\nu,$$

wo

$$\alpha = (m^2 + m_1^2)/(m + m_1)^2$$

und

$$\nu = \frac{\pi}{2}\left(\frac{\sigma + \sigma_1}{2}\right)^2 \frac{1}{\mathfrak{A}^2}\left(\frac{m_1 - m}{2m} + \ln\frac{4\mathfrak{A}}{\sigma + \sigma_1}\right),$$

wo m, σ und m_1, σ_1 Massen und Durchmesser des Atoms des Gases und des Atoms des festen Körpers, $\mathfrak{A}$ der Abstand zwischen den Atomzentren im Gitter des festen Körpers sind. [Es sei bemerkt, dass in der Originalarbeit von Baule (S. 161) die Grösse $1/\mathfrak{A}^2$ ausgelassen ist.] Die Übereinstimmung der Theorie von Baule mit unseren Experimenten wurde von uns auf zweierlei Weise geprüft. 1) Wenn man Werte für m, σ, m_1, σ_1 aus Tabellen schöpft, kann man nach den Formeln ν und a berechnen. Die Ausführung ergab für den A. K. einen negativen Wert. 2) Wenn man den Wert a dem Experiment entnahm, so konnte man $\alpha\nu$ und dann ν finden. Dieses ergab für ν einen Wert >1, was dem physikalischen Sinn dieser Grösse widerspricht; denn ν

kann nicht grösser als 1 sein. Die Theorie von Baule stimmt mit unseren Experimenten nicht überein. In einer Reihe anderer Probleme (Gleitkoeffizient der Gase) wurden gleichfalls Widersprüche der Theorie von Baule gegenüber dem Experiment ([7]) bemerkt.

Untersuchungen des Energieaustausches zwischen Gasatomen und Wand wurden in letzter Zeit in einer Reihe von Arbeiten nach den Methoden der Quantenmechanik ausgeführt. Zener kommt zu folgendem Ausdruck für den A. K.

$$a = \pi^2 (m/m_1) \chi (\theta/t) \Omega (d/\lambda).$$

Die Atommassen treten im zweiten und im letzten Faktor auf. Wenn man den Einfluss der in die Funktion Ω eingehenden Masse als klein (λ ist die de-Broglesche Wellenlänge des sich nähernden Gasatoms) gegen den in den zweiten Faktor eingehenden Massenquotienten ansieht, so erklärt dieser Ausdruck sowohl das lineare Anwachsen des A. K. mit dem Atomgewicht des Gases, als auch den Einfluss der adsorbierten Sauerstoffhaut. Die Vergleichung einer genügend streng entwickelten quantenmechanischen Theorie mit dem Experiment wird gestatten, die richtige Gestalt der Potentialkurve zu finden und die Wechselwirkung der Gasatome mit den Atomen des festen Körpers, das Feld an der Metalloberfläche, die Verteilung der adsorbierten Gashaut, das Mass der Überdeckung des Metalls durch das adsorbierte Gas u. a. zu erforschen.

Physikalisches Forschungsinstitut
der Universität Moskau.
Laboratorium für elektrische
Erscheinungen in Gasen.

Eingegangen
d. 6. I. 1935.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — LITERATUR

[1] A. Kundt und E. Warburg, Pogg. Ann., **156**, 177, 1875. — M. v. Smoluchowski, Wied. Ann., **64**, 101, 1898. [2] M. Knudsen, Ann. d. Phys., **34**, 593, 1911. — K. B. Blodgett and J. Langmuir, Phys. Rev., **40**, 78, 1932. — L. S. Ornstein und W. R. wan Wyk, ZS. f. Phys., **75**, 584, 1932; 78, 734, 1932. [3] G. Spiwak, Phys. ZS. d. Sowjetunion, **2**, 101, 1932. [4] J. K. Roberts, Proc. Roy. Soc., A **129**, 146, 1930; A **135**, 192, 1932,; A **142**, 518, 1933. [5] W. C. Michels, Phys. Rev., **40**, 472, 1932. [6] B. Baule, Ann. d. Phys., **44**, 145, 1914. [7] A. Timiriazeff, Wiss. Berichte des Kommiss. für Volksaufkläruug, **3**, 201, 1922. [8] J. M. Jackson, Proc. Camb. Phil. Soc., **28**, 136, 1932. — J. M. Jackson and N. E. Mott, Proc. Boy. Soc., A **137**, 703, 1932. — J. M. Jackson and A. Howarth, Proc. Roy. Soc., A **142**, 447, 1933. — C. Zener, Phys. Rev., **37**, 557, 1931; **40**, 178, 1932; **40**, 335, 1932.

ФИЗИКА

Н. Я. СЕЛЯКОВ и Е. И. СОВЗ

ПРИРОДА ЯВЛЕНИЙ „ОТДЫХА“ МЕТАЛЛА И РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ НА МОНОКРИСТАЛЛАХ АЛЮМИНИЯ

(*Представлено академиком С. И. Вавиловым 6 II 1935*)

С явлением пластической деформации связаны явление „отдыха“ (Erholung) и явление рекристаллизации.

Явления „отдыха“ и рекристаллизации было изучено Р. Карнопом и Заксом ([1]) на поликристальном и монокристальном алюминии. Ими была дана кривая температур рекристаллизации в зависимости от степени деформации. Произведенное Карнопом и Заксом рентгенографирование

отожженных образцов по методу Лауэ не дало никакой разницы по сравнению с деформированными образцами. Таким образом, вопрос о том, что происходит в кристалле при „отдыхе“ остался открытым.

Возникает также вопрос о том, какая существует связь между ориентировкой кристаллов, выросших в процессе рекристаллизации, и теми структурными изменениями, которые произошли при деформировании монокристалла. По этому вопросу имеется единственная работа Бургерса (2), произведенная на монокристаллах Al. В. Бургерс изучал явление рекристаллизации при сжатии от 30 до 70%. Результаты, полученные им, весьма сложны и не обладают необходимой убедительностью.*

Между тем, подобного рода работы по изучению рекристаллизации в связи с деформацией имеют не только значение для самого явления рекристаллизации, но они же позволяют уяснить и механизм пластического сдвига.

Целью настоящей работы было: 1) выяснить структурные изменения в процессе „отдыха“ металла, 2) указать связь между ориентировкой получаемых вследствие рекристаллизации кристаллов и положениями отдельных частей, существующих в деформированном кристалле.

1. Методика проведения эксперимента

Нами был принят метод рентгенографирования деформированных монокристаллов Al вращением вокруг оси образца на плоские неподвижные пленки, поставленные спереди и сзади.

Естественно, что на рентгенограмме вращения от деформированного кристалла можно было видеть появление новых ориентировок („хвосты“ монохроматического астеризма) и, кроме того, появление размытости пятен. В этом методе монохроматического астеризма мы имеем не только указание на изменение в ориентировке отдельных частей кристалла, но и указание на наличие напряжений или дисперсных частиц.

Все описываемые ниже опыты были проведены на монокристаллах алюминия, выращенных из проволоки диаметром до 22 мм методом рекристаллизации.

Изученная нами деформация на монокристаллах была деформацией растяжения. Растяжение производилось вручную на сконструированном нами специальном приборе.

Условия растяжения были таковы, что обеспечивали нам однородную пластическую деформацию: отношение расстояния между зажимами к диаметру образца было значительно больше 10.

Растяжение монокристаллов алюминия при высоких температурах производилось на том же приборе, что и деформирование при комнатных температурах. Образец с зажимами помещался в особую печь, изготовленную специально для этих опытов. Температура образца измерялась термопарой, вводимой в ту область печи, где находился деформируемый образец.

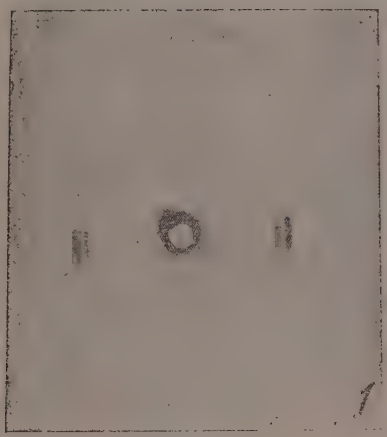
2. Опытный материал

а) Опыты по изучению явлений, связанных с отжигом деформированного монокристалла при комнатной

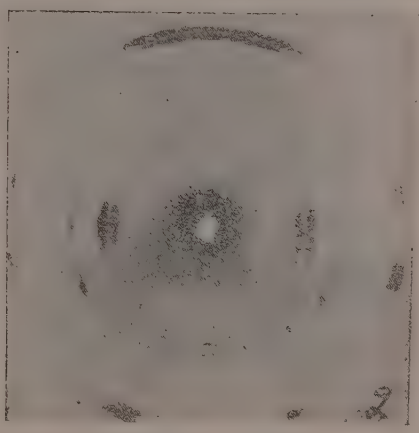
* В последнее время вопросами отдыха и рекристаллизации в СССР занимался М. О. Корнфельд (УФТИ).

температуре. Нами были изучены монокристаллы алюминия, деформированные растяжением при комнатной температуре.

Монокристалл Einkristall	Растяжение — Dehnungsgrad (%)
1	5.5
3	10
4	11 — с заметным закручиванием mit mercklicher Torsion
5	14
6	11.7
7	10
8	22
10	16.5



Фиг. 1. — Abb. 1.



Фиг. 2. — Abb. 2.

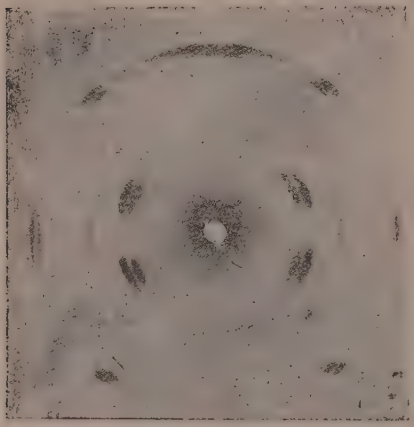
Из всех кристаллов, помещенных в предшествующей таблице, только кристалл 4 был деформирован с заметным закручиванием. Остальные на-глаз сколько-нибудь заметного закручивания не имели. Закручивание кристалла 4 произошло за счет неправильного положения нижнего захвата относительно верхнего.

Рентгенографирование кристаллов как после деформации, так равно и отжига, производилось в K_αCo. На рентгенограммах, снятых назад, можно было иметь пятна (420) и (331) и кроме того пятна K_βCo от (422).

Опишем подробно поведение кристалла 5 после отжига. После растяжения рентгенограмма показала следующее: на круге (420) мы имели размытое пятно, лежащее на горизонтальной линии с небольшими „хвостиками“ вниз и вверх от горизонтали (фиг. 1). Затем был произведен отжиг 2 часа при 300° С, что представлено на фиг. 2. Произошло заметное изменение пятна, лежащего на круге (420). „Хвосты“ слегка удлинились, распределение интенсивности по пятну стало иным. До отжига интенсивность пятна по кругу была одинакова, с легким провалом по середине. После отжига середина является местом наибольшей интенсивности с резким убыванием к концам пятен. Резкость пятен возросла.

Затем тот же кристалл был подвергнут отжигу в течение 2 часов при 640. Произошла рекристаллизация. Появились совершенно новые положения, которых раньше не было до первого отжига.

Подобные же изменения в характере некоторых хвостов снятых назад, нами были найдены при изучении „отдыха“ и на других монокристаллах. При этом обнаруженные изменения сводились или к перераспределению интенсивности по хвосту, или к удлинению хвоста, или к укорачиванию его, или то и другое вместе. Подобные изменения всегда сопровождались увеличением резкости хвостов. Изменение размеров хвостов было невелико и составляло около 2° изменения нормали к отражающей плоскости.*



Фиг. 3. — Abb. 3.

Фиг. 4. — Abb. 4.

Образцы 6, 7 и 10 после рекристаллизации дали монокристаллы с ориентировкой, явно не содержащейся в текстуре деформации.

Примером может служить образец 7 (фиг. 3 представляет снимок образца 7 после деформации и фиг. 4 — то же после рекристаллизации).

Как правило, следует отметить отсутствие видимых изменений при рентгенографировании вперед для кристаллов, показавших в процессе „отдыха“ изменения на рентгенограммах, снятых назад.

б) Опыты по изучению явлений, связанных с отжигом монокристалла, деформированного при высоких температурах. С целью изучения влияния температуры на вид рентгенограммы деформированного монокристалла, нами были взяты два длинных (60 мм длины) монокристалла и разрезаны на две части. Одна часть шла для деформирования при комнатной тепературе, а другая — того же монокристалла — шла для деформирования при высоких температурах. Частям одного монокристалла была дана деформация 22% растяжения. Частям другого монокристалла было дано 36% растяжение. Температуры деформации были соответственно 420 и 525°.

Рентгенограммы показали сильное увеличение резкости вытянутых пятен по сравнению с рентгенограммами кристаллов, деформированных при комнатной температуре.

* Метод вращения отмечает только такие изменения нормали к плоскости, которые дают слагающую по меридиану (плоскость, проходящая через ось вращения).

Если сравнить рентгенограммы с образцов, деформированных при высоких температурах, снятые вперед и назад, то они существенно отличаются друг от друга. В то время как на рентгенограмме, снятой вперед, мы видим отдельные точки, на рентгенограмме, снятой назад, точек нет, а имеются сплошные хвосты.

3. Обсуждение полученных результатов

Что происходит в процессе „отдыха" с нашей точки зрения? Процесс пластической деформации следует понимать как образование сдвигов в отдельных местах монокристалла с образованием областей раздела. В этих областях раздела деформация не одинакова при переходе от одной области к другой. Остаточные напряжения, отмечаемые по размытости линий, имеют место преимущественно в областях раздела, сжимаясь в частях кристалла менее затронутых деформацией.

В процессе „отдыха" металлов, в отдельных зонах раздела происходит рассасывание напряжений, а следовательно или выпрямление упруго изогнутых отдельных участков кристалла или распадение на отдельные, но тоже выпрямленные участки.

Естественно, что подобное явление должно сопровождаться изменением в распределении интенсивности по хвосту, а иногда и изменением его размеров.

То обстоятельство, что метод Лауэ не позволяет наблюдать никаких изменений в процессе „отдыха", а примененный нами метод обнаружил заметные изменения, объясняется тем, что рентгенографирование назад значительно повышает чувствительность к обнаружению малых отклонений в ориентировке кристалла ([4]).

Выводы

1. Процесс „отдыха" материала на монокристаллах вызывает заметное изменение в распределении интенсивности некоторых пятен на ренгенограммах, снятых назад, с одновременным увеличением резкости их.

2. В процессе рекристаллизации образуются кристаллы, положение коих отличается от положений, имевших место после деформации.

3. Деформирование при высоких температурах вызывает увеличение резкости линий по сравнению с тем, что дает деформация при комнатной температуре.

4. Наклеп Al проволоки (поликристаллический материал) дает увеличение размытости линий на рентгенограмме Дебая.

5. Текстура рекристаллизации для поликристаллического Al совпадает с текстурой деформации.

6. Температуры рекристаллизации, найденные нами для деформированных монокристаллов, совпадают с температурами, найденными Карнопом и Заксом.

Центральный институт металлов.
Ленинград.

Поступило
6 II 1935.

PHYSIK

DIE NATUR DER „ERHOLUNG" DES METALLS UND DER REKRISTALLISATIONSERSCHEINUNGEN BEI ALUMINIUMEINKRISTALLEN

Von N. J. SELJAKOV und E. I. SOVZ

(*Представлено академиком С. И. Вавиловым 6 II 1935*)

Mit der Erscheinung der plastischen Deformation ist die der „Erholung" und der Rekristallisation verknüpft.

Die Erscheinung der „Erholung" und der Rekristallisation ist von R. Karnopp und Sachs (1) an polykristallinischem und monokristallinischem Aluminium untersucht worden. Sie haben eine Kurve angeführt, die den Verlauf der Rekristallisationstemperatur in Abhängigkeit vom Deformationsgrad wiedergibt. Die von Karnopp und Sachs erhaltenen Laueaufnahmen angelassener Probekörper wiesen keinen Unterschied im Vergleich zu denjenigen deformierten Probekörpern auf. Somit ist die Frage, wass denn eigentlich im Kristall bei der „Erholung" vorgeht, offen geblieben.

Es entsteht ferner die Frage, was für ein Zusammenhang zwischen der Orientierung der Kristalle, die sich während der Rekristallisation ausgebildet haben, und zwischen den Strukturänderungen, die bei der Deformation des Kristalls erzeugt wurden, besteht. Über diese Frage steht uns nur eine einzige Arbeit — die von Burgers (2) — zur Verfügung. W. Burgers untersuchte die Rekristallisationserscheinungen an Aluminiumeinkristallen, und zwar bei Stauchung um 30—70%. Die von ihm gewonnenen Resultate sind recht kompliziert und entbehren der nötigen Überzeugungskraft.*

Nun sind aber derartige Arbeiten, die sich mit dem Studium der Rekristallisationserscheinungen im Zusammenhang mit der Deformation befassten, nicht allein für die Rekristallisationserscheinungen selbst von Wert, sondern durch diese Arbeit lässt sich auch den Mechanismus des plastischen Schubes klarlegen.

Unsere vorliegende Arbeit bezweckte: 1) die Strukturänderungen im „Erholungsvorgang" festzustellen, 2) den Zusammenhang zwischen der Orientierung der infolge Rekristallisation entstandenen Kristalle und der Lagen der einzelnen, im deformierten Kristall vorhandenen Teile anzugeben.

1. Methodik der Versuchsanordnung

Wir haben uns für die Röntgenaufnahme nach dem Drehkristallverfahren entschieden, wobei die deformierten Aluminiumkristalle auf flache unbewegliche Filme, die vor und hinter die Kristalle gestellt waren, aufgenommen wurden.

Auf der Drehaufnahme des deformierten Kristalls liess sich naturgemäss des Auftreten neuer Orientierungen (bandförmig ausgezogene Flecken— „Streifen" des monochromatischen Asterismus) und ausserdem noch das Auftreten verwaschener Flecken wahrnehmen. Diese Methode des monochromatischen Asterismus gibt uns nicht nur eine etwaige Änderung in der Orientierung der einzelnen Kristallteile an, sondern sie weist auch auf das Vorhandensein von Spannungen oder von dispersen Teilchen hin.

* In der UdSSR beschäftigte sich in der letzten Zeit M. O. Kornfeld mit der Frage der „Erholung" und der Rekristallisation.

Alle nachstehend beschriebenen Versuche wurden an Aluminiumeinkristallen, die aus einem bis zu 2 mm dicken Draht nach dem Rekristallisationsverfahren gewonnen waren, durchgeführt.

Die von uns an Einkristallen untersuchte Deformation war eine durch Zugbeanspruchung herbeigeführte Dehnung. Die Reckung wurde mittels eines speziellen, von uns konstruierten Apparates erzeugt.

Die Dehnungsbedingungen waren derart, dass sie uns eine gleichmässige plastische Deformation gewährleisteten: das Verhältnis des Abstandes zwischen den Einspannenden zum Durchmesser des Probekörpers war bedeutend grösser als 10.

Bei hohen Temperaturen wurde die Reckung der Aluminiumeinkristalle mit demselben Apparate ausgeführt, wie die Formänderung bei Zimmertemperatur. Der Probekörper samt Einspannungsklammern wurden in einen besonderen, speziell für diese Versuche hergestellten Ofen gesetzt. Die Temperatur des Probekörpers wurde mittels eines Thermoelements gemessen, welches man in die Gegend des Ofens einführte, wo sich der zu deformierende Probekörper befand.

2. Versuchsergebnisse

a) Versuche Über Vorgänge, die mit einem Anlassen des bei Zimmertemperatur deformierten Einkristalls im Zusammenhang stehen. Wir untersuchten Aluminiumeinkristalle, welche durch Dehnen bei Zimmertemperatur deformiert wurden.

Von allen in obiger Tabelle (S. 127) enthaltenen Kristallen war nur Kristall № 4 unter merklicher Torsion deformiert. An den übrigen Kristallen konnte man mit blossem Auge keine nennenswerte Torsion wahrnehmen. Die Torsion des Kristalls № 4 entstand infolge der unrichtigen Lage der unteren Einspannung zur oberen.

Die Röntgenaufnahme der Kristalle wurde sowohl nach der Formänderung als auch nach dem Anlassen in K_αCo vorgenommen. Auf den Röntgenogrammen, die sich hinter den Monokristallen befanden, konnte man Flecken der Art (420) und (331) und ausserdem Flecken in K_βCo der Art (422) erhalten.

Es sei hier das Verhalten des Kristalls № 5 nach dem Anlassen eingehend beschrieben. Nach erfolgter Dehnung zeigte die Röntgenaufnahme folgendes: im Kreise (420) war ein auf horizontaler Linie gelegener verwaschener Fleck mit kleinen „Streifen“ unterhalb und oberhalb der Horizontalen zu bemerken (s. Abb. 1, S. 127). Sodann wurde die Probe binnen 2 Std. bei 300° angelassen, was in Abb. 2 wiedergegeben ist. Es ging eine merkliche Veränderung des im Kreise (420) gelegenen Flecks vor sich. Der „Streifen“ zog sich ein wenig in die Länge, und die Intensitätsverteilung im Fleck wurde eine andere. Vor dem Anlassen war die Intensität des Flecks im Kreise eine gleiche; nur in der Mitte war ein leichtes Verschwinden der Intensität zu bemerken. Nach dem Anlassen dagegen war in der Mitte die grösste Intensität, und nach den Rändern zu nahm die Intensität ab. Die Schärfe des Flecks nahm zu.

Hierauf wurde derselbe Kristall im Verlauf von 2 Std. bei 640° angelassen. Es fand eine Rekristallisation statt. Es traten völlig neue Lagen auf, die vor dem ersten Anlassen nicht vorhanden waren.

Ähnliche Veränderungen im Charakter einiger von hinten aufgenommenen „Streifen“ wurden von uns bei Untersuchung der „Erholungserscheinungen“ auch an anderen Einkristallen festgestellt. Die wahrgenom-

menen Veränderungen bestanden entweder in einer Umverteilung der Intensität über dem „Streifen“ oder in einer Verlängerung bzw. Verkürzung desselben oder aber in beidem zugleich. Derartige Veränderungen sind stets von einer Zunahme der Schärfe der „Streifen“ begleitet. Die Veränderung der Grösse der „Streifen“ war gering und betrug ungefähr 2% von der Veränderung der Senkrechten zur Reflexionsebene.*

Die Probekörper 6, 7 und 10 ergaben nach der Rekristallisation Einkristalle mit einer Orientierung, die in der Deformationstextur entschieden nicht enthalten war.

Als Beispiel kann der Probekörper № 7 dienen. In Abb. 3 (S. 128) ist derselbe nach der Deformation und in Abb. 4 nach der Rekristallisation dargestellt.

Es bedarf der Erwähnung, dass Kristalle, die in von hinten aufgenommenen Röntgenbildern bestimmte Veränderungen aufwiesen, bei Aufnahme von vorne in der Regel solche nicht erkennen liessen.

b) Versuche über Vörgange, die mit einem Anlassen des bei hohen Temperaturen deformierten Einkristalls im Zusammenhang stehen.

Um den Einfluss der Temperatur auf das Röntgenbild des deformierten Einkristalls zu untersuchen, nahmen wir zwei längere (60 mm) Einkristalle und zerschnitten sie in zwei Teile. Der eine Teil wurde für die Deformation bei Zimmertemperatur, der andere dagegen für eine Deformation bei hohen Temperaturen benutzt. Bei einem Monokristall wurden die beiden Teile um 22%, beim anderen um 36% gedehnt. Die Deformationstemperaturen betrugen 420° bzw. 525°.

Die Röntgenaufnahmen zeigten eine stark zunehmende Schärfe der gestreckten Flecken im Vergleich zu den bei Zimmertemperatur deformierten Kristallen.

Vergleicht man die Röntgenbilder eines bei hohen Temperaturen deformierten Kristalls, welche einmal von hinten, das andere Mal von vorne aufgenommen wurden, so bemerkt man, dass sie sich wesentlich voneinander unterscheiden. Während man auf dem von vorne aufgenommenen Röntgenbilde einzelne Punkte wahrnehmen kann, sind auf dem von hinten aufgenommenen Bilde keine Punkte, sondern durchweg „Ausläufer“ zu bemerken.

3. Besprechung der gewonnenen Ergebnisse

Was geht von unserem Standpunkte aus während des Prozesses der „Erholung“ vor sich? Der Prozess der plastischen Deformation muss als Erzeugung von Schüben in einzelnen Stellen des Einkristalls unter Bildung von Grenzgebieten aufgefasst werden. In diesen Grenzgebieten ist die Deformation beim Übergang von einem Gebiet in das andere nicht die gleiche. Die bleibenden Spannungen, welche sich in der Verwaschung der Linien äussern, sind vorwiegend in den Grenzgebieten vorhanden und nehmen in den durch die Deformation weniger berührten Kristallteilen ab.

Im Erholungsprozess findet in den einzelnen Grenzgebieten ein Ausgleich der Spannungen statt, folglich auch eine Geraderichtung der elastisch verbogenen einzelnen Kristallteile oder ein Zerfall in einzelne ebenfalls abgeflachte Teile.

Es ist einleuchtend, dass eine derartige Erscheinung von einer Änderung in der Intensitätsverteilung innerhalb des „Streifens“ und zuweilen auch von einer Veränderung seiner Grösse begleitet sein muss.

* Das Drehverfahren zeigt nur solche Veränderungen der Senkrechten zur Ebene an, die eine Komponente liefern, welche im Längenkreise liegen (Ebene, die durch die Drehachse hindurchgeht).

Der Umstand, dass man mittels der Laueschen Methode gar keine Veränderungen während des Erholungsprozesses beobachten kann, während die von uns angewandte Methode merkliche Veränderungen nachwies, lässt sich dadurch erklären, dass die von hinten gemachten Röntgenaufnahmen die Empfindlichkeit für die Ermittelung geringer Abweichungen in der Orientierung des Kristalls bedeutend erhöhen (4).

Zusammenfassung

1. Der Erholungsprozess verursacht bei Einkristallen merkliche Veränderungen in der Intensitätsverteilung einiger Flecken in von hinten aufgenommenen Röntgenbildern, verbunden mit einer gleichzeitigen Zunahme der Schärfe dieser Flecken.

2. Während des Rekristallisationsprozesses bilden sich Kristalle, deren Lage sich von derjenigen unterscheidet, die sie nach der Deformation hatten.

3. Die Deformation bei hohen Temperaturen ruft im Vergleich zu einer solchen bei Zimmertemperatur eine Verschärfung der Linien hervor.

4. Das Vernieten eines Aluminiumdrahtes (polykristallinisches Material) ruft ein grösseres Verwaschen der Linien im Diagramm nach Debye hervor.

5. Die Rekristallisationstextur stimmt bei polykristallinischem Aluminium mit der Deformationstextur überein.

6. Die von uns für deformierte Einkristalle festgestellten Rekristallisationstemperaturen stimmen mit den von Karnopp und Sachs ermittelten Temperaturen überein.

Zentrales Metallforschungsinstitut.
Leningrad.

Eingegangen
d. 6. II. 1935.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — LITERATUR

[1] R. Karnopp u. Sachs, ZS. f. Phys., **42**, 283, 1927. [2] W. Burgers, ZS. f. Phys., **67**, 605, 1931. [3] М. О. Корнфельд, ЖТФ, IV, 235, 1934. [4] N. Seljakow, ZS. f. Phys., **92**, 543, 1934.

ХИМИЯ

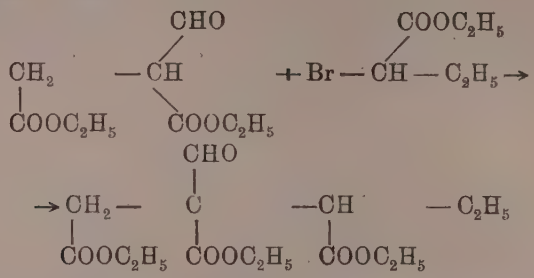
И. Л. КНУНЯНЦ и М. П. ГЕРЧУК

О КОНДЕНСАЦИИ α-ФОРМИЛЯНТАРНОГО ЭФИРА С ЭФИРАМИ α-ГАЛОИДОЗАМЕЩЕННЫХ КИСЛОТ

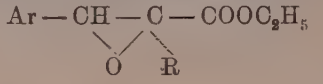
(*Представлено академиком А. Е. Фаворским 9 II 1935*)

С целью получения гомологов гомопараконовых кислот, нами изучалась реакция конденсации формилянтарного эфира с эфирами α-галоидозамещенных кислот в присутствии алкоголята натрия. На основе указаний Михаэля (1) о том, что конденсация натрийформилуксусного эфира с галоидными алкилами идет по типу синтезов Франкланда и Дюппа с образованием алкилформилуксусного эфира, мы рассчитываем при конденсации натрформилянтарного эфира с броммасляным эфиром найти

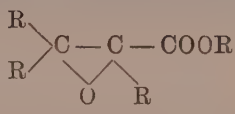
условия предпочтительного образования этилформилтрикарбаллилового эфира, согласно схеме:



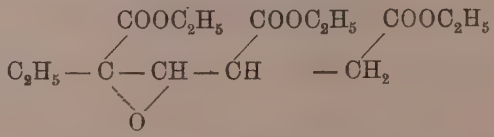
В результате конденсации эфиров, в присутствии алкоголята натрия, нами было получено вещество с темп. кип. 196° при 10 мм, отвечающее составу $C_{15}H_{24}O_7$, не дающее реакций на альдегидную группу. При омылении этого соединения, хотя и отщепляется двуокись углерода, но не образуется α-этил-β-формилглутаровая кислота, что должно было бы иметь место при омылении этилформилтрикарбаллилового эфира. Эти наблюдения приводят к заключению, что реакции конденсации эфиров галоидокислот с натрформилянтарным эфиром не идут в направлении алкилирования последнего. Еще в 1892 г. Эрленмейер [2] показал, что при взаимодействии бензальдегида с эфирами α-галоидокислот в присутствии натрия получаются глицидные эфиры типа



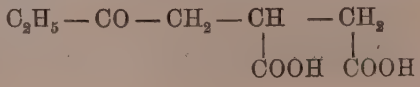
Эта реакция была далее применена к фурфуролу, а также к алифатическим кетонам [3]. Последние с галоидоэфирами дают соединения типа



Дарзанс [4] дает указания на то, что эта же реакция протекает и для некоторых алифатических альдегидов. Мы считаем, что при конденсации α-броммаслянного эфира с формилянтарным эфиром, несмотря на наличие подвижного водородного атома в последнем, реакция предпочтительно идет в сторону образования глицидного эфира.

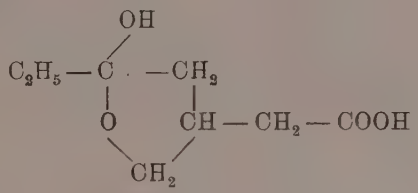


При омылении эфира происходит отщепление двуокиси углерода с образованием кислоты:



Строение кетонокислоты было доказано окислением ее в янтарную кислоту. Титрование полученной кетонокислоты тоже тождественно с титрованием лактонокислот. Так при нитровании вначале оттитровывается одна карбоксильная группа (на холоду), а затем другая (при нагревании).

В соответствии с работами Блез и Курту, установивших для диметилметилформилпропионовой кислоты оксибутиролактонное строение, мы считаем, что полученная нами кетонокислота имеет оксибутиролактонное строение



Часть экспериментальная

I. Конденсация этиловых эфиров броммасляной и формилянтарной кислотой. В 200 см³ абсолютного эфира было продавлено в виде тонкой проволоки 6.9 г металлического натрия и прилито 13.8 г абсолютного спирта. К образовавшемуся алкоголяту при сильном охлаждении и размешивании приливался раствор 61 г формилянтарного эфира в 200 см³ бензола. Далее вливалось 63 г эфира α-броммасляной кислоты, и от реакционной массы отгонялся на водяной бане почти весь эфир. Остаток нагревался в колбе с обратным холодильником на кипящей водяной бане в течение 6 час. По охлаждении реакционная масса разлагалась водой, бензольный слой отделялся и сушился безводным сернокислым натрием. После отгонки бензола оставалось масло, из которого при перегонке в вакууме было выделено 50 г фракции, кипящей 196° при 10 мм.

	В граммах
0.1350 г вещества дали	CO_2 — 0.2831 H_2O — 0.09000
0.1670 г „ „	CO_2 — 0.3489 H_2O — 0.1148

Вычислено для $C_{15}H_{24}O_7$ (в %)	Найдено (в %)
C — 56.92	C — 57.12, 56.98
H — 7.65	H — 7.40, 7.63

(3,4)-гексиленоксид-(1,2,4)-трикарбоновый эфир представляет собою бесцветное густое масло, нерастворимое в воде, хорошо растворимое в большинстве органических растворителей. С фуксиносернистой кислотой, а также с фелинговой жидкостью, полученный эфир не показывает наличия альдегидной группы.

II. Омыление этилового эфира 3,4-гексиленоксид-1, 2, 4-трикарбоновой кислоты. Смесь из 50 г эфира и 200 см³ 10% соляной кислоты нагревалась на масляной бане, в колбе с обратным холодильником, при 120—130°. Через 4 часа выделилось 3.5 л углекислого газа (99% теории). От образовавшегося раствора отгонялась в вакууме соляная кислота. Остаток, после отгонки соляной кислоты, перего-

нялся в вакууме. Выделено 12 г фракции, кипящей 194—197° при 16 мм, вторично 185—187° при 8 мм.

	В граммах
0.2019 г вещества дали	CO_2 — 0.3796
	H_2O — 0.1182
0.1308 г „ „	CO_2 — 0.2470
	H_2O — 0.0766

Вычислено для $C_8H_{12}O_5$ (в %)	Найдено (в %)
C — 51.07	C — 51.27, 51.51
H — 6.39	H — 6.54, 6.57

4-кетогександикарбоновая- 1,2 кислота представляет собою густое масло, на 0.2217 г вещества пошло КОН $\frac{1}{20}$ N на холоду 24.58 см³ и 23.6 см³ при дальнейшем нагревании; всего 48.18 см³.

Вычислено М — 188.1; найдено М — 183.9

III. Окисление 4-кетогександикарбоновой-1,2 кислоты. 0.5 г кислоты нагревались в течение 2 час. с 10 см³ концентрированной азотной кислоты; по выпаривании и охлаждении выпали бесцветные кристаллы, которые отсасывались, промывались водой и сушились; темп. плавл. 181°. Смешанная проба плавления с янтарной кислотой депрессии не показывает.

Лаборатория по исследованию
и синтезу растительных и животных веществ.
Академия Наук СССР.
Москва.

Поступило
9 II 1935.

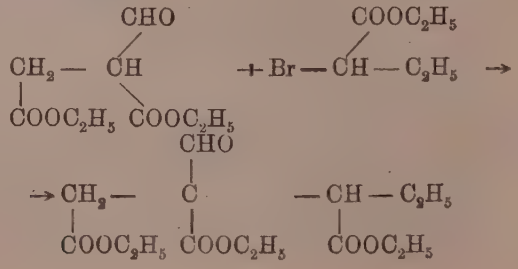
CHEMIE

ÜBER DIE KONDENSATION DES α-FORMYLBERNSTEINSÄURE-ESTERS MIT ESTERN DER α-HALOGENSUBSTITUIERTEN SÄUREN

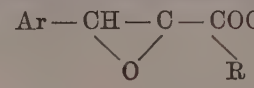
Von I. L. KNUNJANC und M. R. GERČUK

(*Vorgelegt von A. Favorskij, Mitglied der Akademie, d. 9. II. 1935*)

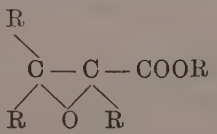
Um Homologen der Homoparakonsäuren darzustellen, untersuchten wir die Kondensation des formylbernsteinsauren Esters mit Estern der α-halogensubstituierten Säuren in Gegenwart von Natriumalkoholat. Auf Grund der Angaben von Michaels (¹), dass die Kondensation des natriumformylessigsauren Esters mit Halogenalkylen nach dem Typus der Synthesen von Frankland und Düppe unter Bildung von alkylformylessigsaurem Ester verläuft, rechneten wir bei der Kondensation des natriumformylbernsteinsauren Esters mit brombuttersaurem Ester damit, Bedingungen für eine bevorzugte Bildung von äthylformyltrikarballylsaurem Ester nach folgendem Schema zu finden:



Als Resultat der in Gegenwart von Natriumalkoholat verlaufenden Esterkondensation erhielten wir einen bei 196° 10 mm siedenden Stoff, dessen Zusammensetzung der Formel $C_{15}H_{24}O_7$ entsprach, und der keine für die Aldehydgruppe charakteristische Reaktion lieferte. Bei der Verseifung dieser Verbindung spaltete sich zwar Kohlendioxyd ab, jedoch bildete sich hierbei keine α-Äthyl-β-formylglutarsäure, wass bei der Verseifung des äthylformyltrikarballylsauren Esters der Fall sein müsste. Diese Beobachtungen führen zu dem Schluss, dass die Kondensation der Halogensäureester mit natriumformylbernsteinsaurem Ester nicht in der Richtung der Alkylierung des letzteren verläuft. Schon im Jahre 1892 zeigte Erlenmeyer ([2]), dass bei Einwirkung von Benzaldehyd auf α-Halogensäureester in Gegenwart von Natrium sich Glyzidester vom Typus von

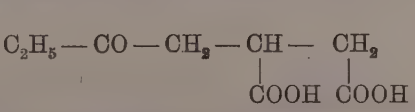


bilden. Diese Reaktion wurde daraufhin bei Furfurol, sowie auch bei den aliphatischen Ketonen angewandt ([3]). Letztere liefern mit Halogenestern Verbindungen vom Typus



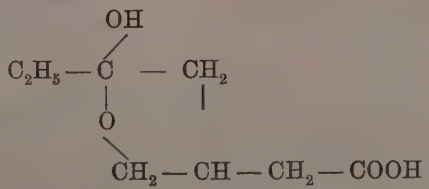
Darzens ([4]) weist darauf hin, dass dieselbe Reaktion auch bei einigen aliphatischen Aldehyden stattfindet. Wir nehmen an, dass bei der Kondensation des α-brombuttersauren Esters mit formylbernsteinsaurem Ester die Reaktion, trotz Vorhandensein eines beweglichen Wasserstoffatoms in letzterem, in Richtung der Glyzidesterbildung verläuft.

Bei Verseifung des Esters wird Kohlendioxyd unter Bildung einer Säure abgespalten:



Die Struktur der Ketonsäure wurde durch Oxydation derselben zu Bernsteinsäure nachgewiesen. Die Titration der gewonnenen Ketonsäure ist derjenigen der Laktonsäure identisch. So wird bei Nitrierung zuerst die eine Karboxylgruppe (in der Kälte), sodann die andere (beim Erwärmen) abtitriert.

Übereinstimmend mit den Arbeiten von Blaise und Courtout, welche für die Dimethylmethylformylpropionsäure eine Oxybutyrolaktonstruktur feststellten, nehmen wir an, dass der von uns gewonnenen Ketonsäure eine Oxybutyrolaktonstruktur



zukommt.

Experimenteller Teil

I. Kondensation der Äthylester der Brombuttersäure und der Formylbernsteinsäure. In 200 cm³ absoluten Äther wurden 6.9 g metallisches Natrium in Form eines dünnen Drahtes gebracht und sodann 13.8 g absoluten Alkohol hinzugegossen. Das entstandene Alkoholat wird unter starkem Abkühlen und Rühren mit 61 g einer Lösung von formylbernsteinsaurem Ester in 200 cm³ Benzol versetzt. Fernerhin wurden 63 g α-brombuttersauren Ester hinzugefügt, und von der Reaktionsmasse fast der ganze Äther im Wasserbade abdestilliert. Der Rückstand wurde hierauf während 6 Stunden in einem Kolben mit Rückflusskühler im siedenden Wasserbade erwärmt. Beim Abkühlen wurde die Reaktionsmasse durch Wasser zersetzt, die Benzolschicht abgetrennt und durch wasserfreies Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Benzols blieb ein Öl zurück, aus welchem durch Destillation im Vakuum 50 g einer bei 196° 10 mm siedenden Fraktion isoliert wurde.

0.1350 g der Substanz ergaben: CO_2 — 0.2831 g
„ „ „ H_2O — 0.0900 „
0.1670 g der Substanz ergaben: CO_2 — 0.3489 „
„ „ „ H_2O — 0.1148 „

Berechnet für $C_{15}H_{24}O_7$ (%)	Gefunden (%)
C — 56.92	C — 57.12; 56.98
H — 7.65	H — 7.40; 7.63

(3, 4)-hexylenoxy-(1, 2, 4)-trikarbonsaurer Ester stellt ein farbloses, dickflüssiges Öl dar, welches in Wasser nicht, in den meisten organischen Lösungsmitteln jedoch leicht löslich ist. Die Probe mit fuchsinschwefliger Säure, sowie auch mit der Fehlingschen Flüssigkeit fällt negativ aus, und ist dadurch das Fehlen einer Aldehydgruppe nachgewiesen.

II. Verseifung des Äthylesters der 3, 4-Hexylenoxyd-1, 2, 4-trikarbonsäure. 50 g Ester, gemischt mit 200 cm³ 10%-iger Salzsäure, werden in einem Kolben mit Rückflusskühler bei 120—130° im Ölbade erwärmt. Nach 4 Stunden wurden 3.5 l Kohlendioxyd (99% der theoretischen Menge) ausgeschieden.

Aus der erhaltenen Lösung wurde im Vakuum die Salzsäure abdestilliert. Der Rest wurde nach Abtreiben der Salzsäure im Vakuum umdestilliert. Es wurden hierbei 12 g einer bei 194—197° 16 mm (das zweite Mal bei 185—187° 8 mm) siedenden Fraktion isoliert.

0.2019 g der Substanz ergaben: CO_2 — 0.3796 g
„ „ „ H_2O — 0.1182 „
0.1308 g „ „ „ CO_2 — 0.2470 „
H_2O — 0.0766 „

Berechnet für $C_8H_{12}O_5$ (%):	Gefunden (%)
C — 51.07	C — 51.27; 51.51
H — 6.39	H — 6.54; 6.57

Die 4-Ketohexandikarbonsäure-1, 2 ist ein dickflüssiges Öl. Auf 0.2217 g Substanz gingen KOH $^1/_{20}$ *N*: in der Kälte 24.58 cm³, und 23.6 cm³ bei weiterem Erwärmen; im Ganzen — 48.18 cm³.

Berechnet M — 188.1; gefunden — 183.9

III. Oxydation der 4-Ketohexandikarbonsäure-1,2. 0.5 g Säure wurden während 2 Stunden mit 10 cm^3 konz. Salpetersäure erwärmt. Nach Eindampfen und Abkühlen fielen farblose Kristalle aus, welche abgesogen, mit Wasser gewaschen und sodann getrocknet wurden. Schmelzpunkt: 181°. Eine gemischte Schmelzprobe mit Bernsteinsäure zeigt keine Depression.

Laboratorium für Erforschung und Synthese pflanzlicher und tierischer Stoffe. Akademie der Wissenschaften der UdSSR. Moskau.

Eingegangen d. 9. II. 1935.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — LITERATUR

[1] Michael, B., **38**, 2099—2101 (1905). [2] Erlenmeyer, A., **271**, 161 (1892) [3] Darzens, C. R., **141**, 766. [4] Darzens, C. R., **142**, 214 (1906).

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

И. И. КИТАЙГОРОДСКИЙ

ТЕОРИЯ ТОНКОСЛОЙНОЙ ВАРКИ СТЕКЛА

(*Представлено академиком И. В. Гребенщиковым 5. I. 1935*)

Наши стекловаренные печи самой высокой производительности имеют к. п. д. от 8 до 14 %.

Повышение производительности ванных печей зависит и от способа подачи шихты.

Германское теплотехническое общество, а вслед за ним подавляющее большинство техников-стекольщиков, защищают необходимость загрузки шихты кучами. Этот метод применяется на подавляющем большинстве стекольных заводов всего мира.

Загрузка шихты периодически через каждые полчаса приводит к тому, что уровень стекломассы непрерывно колеблется. Колебания уровня стекломассы усиливают разрушение стеклоприпаса и загрязнение стекломассы.

Периодическая загрузка высокими кучами приводит к большому засосу холодного воздуха, который нарушает установившийся температурный режим печи, а термические толчки разрушительно действуют на весь стеклоприпас ванной печи.

Процесс стеклообразования в куче шихты протекает замедленным темпом и завершается за счёт длительного пребывания кучи в бассейне ванной печи.

Тяжелые условия загрузки вызвали механизацию этого процесса и Амслер-Мортон сконструировал шнек для автоматической загрузки шихты. Механизированная подача при помощи шнека ликвидирует засос холодного воздуха, сводит до минимума колебания уровня печи, однако, механизация при помощи одношнековой подачи шихты, улучшая режим загрузки, не решает вопроса увеличения скорости провара шихты.

При изучении процессов варки стекла, и в частности влияния толщины слоя шихты и гранулометрического состава на скорость стеклообразования, нами, в Институте стекла, установлено нижеследующее:

1. С увеличением тонины помола сырых материалов реакция силикатообразования протекает быстрее.

2. С уменьшением величины зерна песка, вводимого в шихту, время стеклообразования снижается чрезвычайно резко с 13 ч. при величине зерна 0.28 мм до 1 ч. при 0.03 мм.

3. При увеличении зерен компонентов время стеклообразования возрастает, причем величина зерна песка сказывается в значительно большей степени, чем величина зерен мрамора, величина зерен соды не влияет на время стеклообразования.

4. Между временем стеклообразования и размером плавящейся фриттованной частицы наблюдается прямая, почти прямолинейная зависимость.

5. При плавке изолированной частицы шихты процесс стеклообразования протекает несравненно быстрее, чем при обычной плавке массы шихты.

В то время как при плавке в тиглях время стеклообразования для шихты, просеянной через 10.000 отв./см^2, несколько более одного часа, при плавке изолированной частицы оно равно, при прочих равных условиях, только 1 мин. 30 сек.

Таким образом, ускорить реакцию стеклообразования возможно в десятки раз, увеличивая тонину помола компонентов шихты и, следовательно, поверхность действующих масс и уменьшая до возможных пределов толщину слоя шихты, стремясь к плавке изолированных частиц шихты.

Идеалом явится система варки шихты во взвешенном состоянии.

Загрузка шихты кучами порождает два основных порока стекломассы — материальный камень и свиль, и, следовательно, с технологической точки зрения этот метод варки стекла должен быть оставлен.

С точки зрения тепловой, при загрузке кучами мы для внутренних ее частей имеем весьма неблагоприятные условия теплопередачи, которая происходит лишь за счет весьма малой теплопроводности верхнего слоя шихты. Внутренние части кучи не получают тепла ни конвекцией, ни излучением.

С точки зрения физико-химической, процессы стеклообразования должны быть в куче также затруднены.

Диссоциация карбонатов и сульфатов и удаление газообразных продуктов будет затруднено, так как наружная оболочка кучи, обедненная щелочами, образует весьма вязкий слой стекломассы, через который газообразным удается проходить с большим трудом.

Помимо этого, остатки мелких куч, погруженные в стекломассу, увлекаются потоками вниз, и в них процесс стеклообразования заканчивается на глубине; освобождаемые при этот продукты диссоциации должны пройти весьма вязкую толщу стекломассы.

Чем глубже в ванной печи завершается процесс стеклообразования, тем труднее продуктам диссоциации удалиться из сплава.

С точки зрения взаимодействия поверхностей шихты и печных газов, загрузка кучами является самой неблагоприятной.

Отношение поверхности кучи к массе вводимого материала ничтожно.

Итак, как с точки зрения тепловой, так и с точки зрения физико-химической и технологической, загрузка шихты кучами не имеет никаких оправданий.

Тонкое распределение шихты по поверхности зеркала варочной части ванной печи решительно изменяет весь тепловой режим частей шихты в процессе плавления.

Частицы шихты подвергаются теплопередаче при помощи трех „радиаторов", при помощи конвекции и излучения сверху и при помощи теплопроводности стекломассы снизу. Каждая отдельная частица шихты энергично поглощает необходимое ей тепло для завершения реакций стеклообразования. Процессы диссоциации завершаются быстро и легко.

Процессы силикатообразования должны завершаться быстро, так как эндотермические реакции обеспечены достаточным притоком тепла со всех сторон.

Если учесть, насколько быстро завершаются реакции стеклообразования в изолированных частях шихты, необходимо допустить, что реакции в тонких слоях шихты будут завершены в несколько раз быстрее, чем в куче.

При тонком распределении шихты на поверхности стекломассы возрастает не только скорость силикатообразования, но и скорость осветления. Удалиться газообразным из тонкого поверхностного, наиболее горячего слоя стекломассы нетрудно, и времени для этого требуется в десятки раз меньше, ибо повышение вязкости по глубине с понижением температуры возрастает резко.

Большое преимущество тонкослойной загрузки шихты и тонкослойной варки стекла будет заключаться в создании условий, препятствующих проникновению непроваренных частиц шихты в глубинные слои и в изменении направления поверхностных потоков стекломассы.

Физико-химия поверхностных явлений, позволяющая использовать межмолекулярные силы сцепления, должна быть учтена, чтобы не допустить погружения непроваренных частиц шихты в более глубокие слои стекломассы.

Явления прилипания, обусловленные наличием избыточной свободной энергии поверхностных слоев на поверхностях раздела фаз, должны содействовать распределению тонкого слоя шихты по поверхности „зеркала" варочной части печи.

На границе раздела фаз — твердая шихта и жидкая стекломасса — поверхностные силы содействуют тонкому и равномерному распределению шихты по поверхности стекломассы.

Удерживанию шихты на поверхности жидкой стекломассы способствуют те же явления, которые имеют место при флотационных процессах, а именно, прилипание твердых частиц к поверхностям раздела жидкость — газ.

Процессы молекулярного прилипания обусловлены явлениями смачивания, и удержание частиц на поверхности следует объяснить плохой смачиваемостью данной твердой частицы с жидкой средой.

В нашем случае имеет место недостаточная смачиваемость частей шихты и жидкой стекломассы. Достаточно вспомнить о резких плоскостях раздела материального камня в стекле, чтобы лишний раз убедиться в плохой смачиваемости частей шихты и жидкой стекломассы.

Это обстоятельство является весьма благоприятным фактором, позволяющим удержать тонкий и тончайшие слои шихты на поверхности

стекломассы на время, вполне достаточное для превращения ее в стекломассу.

Характер распределения шихты, состоящей из тонкоизмельченных соды и мела и зернистых кварцевых зерен, на поверхности жидкой стекломассы до сих пор тщательно не изучен. Это необходимо сделать. Но возможно предположить, что дисперсные материалы, сода и мел, быстрее и легче прилипают и равномерно распределяются по поверхности стекломассы, удерживая на своей поверхности зерна кварцевого песка. Одновременно соприкосновение соды и мела ускоряет процесс образования двойного натро-кальциевого карбоната, который значительно энергичнее образует с кремнеземом силикаты.

Образование на поверхности зеркала варочной части тонкого слоя более холодной, чем соседние под ним лежащие, стекломассы, создает весьма положительную обстановку в смысле изменения направления потоков стекломассы.

Ликвидация направления поверхностных потоков к стенам бассейна должна также отразиться самым благоприятным образом как на сохранности стеклоприпаса, так и на качестве нижних слоев уже осветленной стекломассы.

Метод тонкослойной варки стекла имеет за собой все преимущества и должен вытеснить установившийся веками старый метод „кучевой“ варки.

Государственный экспериментальный
институт стекла.
Москва.

Поступило
5 I 1935.

CHEMISCHE TECHNOLOGIE

THEORIE DER DÜNSCHICHTIGEN GLASBEREITUNG

Von I. I. KITAJGORODSKIJ

(Vorgelegt von I. V. Grebenščikov, Mitglied der Akademie, d. 5. I. 1935)

Unsere Glasöfen von hoher Produktivität haben einen Wirkungsgrad von 8—15%.

Die Steigerung der Produktivität der Wannenöfen hängt von der Art der Beschickung der Schicht ab.

Die Deutsche Wärmetechnische Gesellschaft und in ihrem Gefolge die überwiegende Mehrzahl der Glastechniker verteidigen die Notwendigkeit, die Schicht haufenweise zu beschicken. Dieses Verfahren wird von der erdrückenden Mehrzahl der Glaswerke der ganzen Welt angewandt.

Die periodische Beschickung der Schicht nach jeder halben Stunde führt zu einem fortwährendem Schwanken des Niveaus der Glasmasse. Dieses Schwanken steigert die Zerstörung des Glassatzes und die Verunreinigung der Glasmasse.

Die periodische Beschickung mit hohen Haufen führt zu starkem Einsaugen der kalten Luft, welche das konstante Temperaturregime des Ofens stört, und die thermischen Stösse üben eine zerstörende Wirkung auf den ganzen Glassatz des Wannenofens aus.

Der Glasbildungsprozess im Schichthaufen verläuft mit verlangsamtem Tempo und kommt auf Kosten einer langdauernden Belassung des Haufens im Becken des Wannenofens zum Abschluss.

Die schweren Bedingungen der Beschickung haben zur Mechanisierung dieses Verfahrens geführt. Amsler-Morton hat eine Schnecke für die automatische Beschickung des Ofens konstruiert. Die mechanisierte Beschickung mit Hilfe der Schnecke schaltet das Einsaugen der kalten Luft aus und führt das Schwanken des Ofenniveaus auf ein Minimum zurück; doch die Mechanisierung mittels einer Einschneckeneingabe der Schicht vervollkommnet zwar das Beschickungsverfahren, aber löst nicht die Frage über die Schnelligkeit der Schichteneinschmelzung.

Bei der Untersuchung der Glasbereitungsprozesse, — im Besonderen der Einwirkung der Dicke der Schicht und der granulometrischen Zusammensetzung auf die Schnelligkeit der Glasbildung, — haben wir im Glasinstitut folgendes festgestellt.

1) Durch die Verfeinerung des Rohmaterialienmahlgutes wird die Reaktion der Silikatbildung beschleunigt.

2) Mit der Abnahme der Korngrösse des Sandes, der in die Schicht eingeführt wird, wird die Zeit der Glasbildung schroff herabgedrückt, und zwar von 13 St. bei einer Korngrösse von 0.28 mm bis auf 1 St. bei 0.03 mm.

3. Bei der Zunahme der Korngrösse der Komponenten steigt die Zeit der Glasbildung, wobei die Korngrösse des Sandes eine viel stärkere Wirkung ausübt als die Korngrösse des Marmors. Die Korngrösse des Soda hat keinen Einfluss auf die Zeit der Glasbildung.

4. Zwischen der Zeit der Glasbildung und der Grösse des schmelzenden Frittenteilchens besteht ein direktes, fast geradliniges Abhängigkeitsverhältnis.

5. Beim Einschmelzen eines isolierten Schichtenteilchens verläuft der Glasbildungsprozess unvergleichlich schneller als bei gewöhnlichem Einschmelzen der Schichtenmasse.

Beim Tigelschmelzen beträgt die Zeit der Glasbildung für eine Schicht, die durch ein Sieb von 10000 Öffnungen pro cm^2 durchgesiebt worden ist, etwas über eine Stunde, dagegen beim Einschmelzen eines isolierten Teilchens ist sie unter sonst gleichen Bedingungen = 1 Min. und 12 Sek. Somit kann man die Reaktion der Glasbildung ums Zehnfache beschleunigen, wenn man das Mahlgut der Schichtenkomponenten verfeinert und damit auch die Fläche der wirkenden Massen vergrössert und wenn man die Dicke der Schicht maximal verkleinert, indem man das Einschmelzen isolierter Teilchen zu erreichen bestrebt ist.

Als Ideal kann das Einschmelzen der Schicht in eingewogenem Zustande betrachtet werden.

Die haufenweise Beschickung erzeugt zwei grundlegende Mängel der Glasmasse: Materialsteine und Schlieren. Man muss daher vom technologischen Gesichtspunkte aus von diesem Verfahren Abstand nehmen.

Vom Standpunkt der Kalorik entstehen bei der haufenweisen Beschikkung sehr ungünstige Bedingungen der Wärmeleitung für die inneren Teile der Schicht; die Wärmeleitung erfolgt nur auf Kosten der sehr geringen Wärmeleitungsfähigkeit der oberen Schicht des Einsatzes. Die inneren Teile des Haufens können keine Wärme weder durch Konvektion, noch durch Ausstrahlung erhalten. Vom physikalisch-chemischen Gesichtspunke müssen die Glasbildungsprozesse im Haufen ebenfalls erschwert werden.

Die Dissoziation der Karbonate und Sulfate, und das Entfernen der gasförmigen Produkte wird auch erschwert, weil die äussere, entlaugte Hülle des Haufens eine sehr zähe Schicht der Glasmasse bildet, durch die gasförmige Substanzen nur schwer dringen können.

Abgesehen davon, werden die Reste kleiner Haufen, die in die Glasmasse eingetaucht sind, durch die Strömungen nach unten gezogen und der Prozess der Glasbildung kommt in der Tiefe zum Abschluss; die dabei freiwerdenden Dissoziationsprodukte müssen durch die sehr zähe Glasmasse nach aussen dringen. Je tiefer im Wannenofen der Prozess der Glasbildung zum Abschluss kommt, desto schwerer können die Dissoziationsprodukte aus der Schmelze entfernt werden.

Vom Standpunkt der gegenseitigen Einwirkung der Schichtenoberfläche und der Ofengase erscheint die haufenweise Beschickung als die am wenigsten zweckentsprechende.

Das Verhältnis der Haufenoberfläche zu der Masse des eingeführten Materials ist ganz unbedeutend.

Somit kann die haufenweise Beschickung weder vom Standpunkt der Kalorik, noch vom physikalisch-chemischen, noch vom technologischen Standpunkt irgendwie gerechtfertigt werden.

Die dünne Verteilung der Schicht über die Spiegeloberfläche der Schmelzabteilung des Wannenofens verändert das ganze Wärmeregime der Schichtenteile im Prozesse der Einschmelzung.

Die Schichtenteilchen werden einer Wärmeeinwirkung durch drei „Radiatoren“ unterworfen — durch Konvektion und Ausstrahlung von oben und durch die Wärmeleitungsfähigkeit der Glasmasse von unten. Jedes einzelne Teilchen der Schicht absorbiert energisch die Wärme, deren es zum Abschluss der Glasbildungsreaktion bedarf. Die Dissoziationsprozesse gehen schnell und leicht vor sich. Die Prozesse der Silikatbildung müssen schnell zum Abschluss kommen, weil die endothermischen Reaktionen mit einem genügenden Wärmezufluss von allen Seiten versehen sind.

Wenn man berücksichtigt, wie schnell die Glasbildungsreaktionen in den isolierten Teilen der Schicht vor sich gehen, muss man voraussetzen, dass die Reaktionen in dünnen Schichten des Einsatzes mehrere Mal rascher erfolgen werden als im Haufen.

Bei der dünnschichtigen Verteilung des Einsatzes steigt auf der Oberfläche der Glasmasse nicht nur die Schnelligkeit der Silikatbildung, sondern auch die Schnelligkeit des Durchsichtigwerdens.

Die gasförmigen Produkte können unschwer aus der dünnen, heissesten Oberflächenschicht der Glasmasse entweichen und dazu braucht man eine zehnmal kürzere Zeit, weil die Zunahme der Viskosität der Tiefe nach mit der Abnahme der Temperatur schroff steigt.

Der grosse Vorzug der dünnschichtigen Bechickung und der dünnschichtigen Glasbereitung besteht darin, dass Bedingungen geschaffen werden, die das Eindringen ungeschmolzener Teilchen in die Tiefenschichten verhindern, und dass die Richtung der oberflächlichen Strömungen der Glasmasse verändert wird.

Der physikalisch-chemische Charakter der Oberflächenerscheinungen, der eine Ausnutzung der intermolekulären Kohäsionskräfte zulässt, muss in Betracht gezogen werden, um das Sinken ungeschmolzener Teilchen in die tieferen Schichten der Glasmasse zu verhindern.

Die Erscheinungen des Anhaftens, die durch das Vorhandensein überschüssiger freier Energie der Oberflächenschichten an der Phasentei-

lung bedingt werden, müssen die Verteilung der dünnen Schicht des Einsatzes über die „Spiegeloberfläche“ der Schmelzabteilung des Ofens fördern.

An der Grenze der Phasenteilung — harte Schicht und flüssige Glasmasse fördern die Oberflächenkräfte die dünnschichtige und gleichmässige Verteilung des Einsatzes über die Oberfläche der Glasmasse.

Das Verbleiben der Schicht an der Oberfläche der flüssigen Glasmasse wird durch dieselben Erscheinungen gefördert, die bei Flotationsprozessen vor sich gehen, nämlich, durch das Haften der festen Teile an den Sheideflächen von Flüssigkeiten und Gasen.

Die Prozesse des molekulären Haftens sind durch die Befeuchtungserscheinungen bedingt und das Verbleiben der Teilchen an der Oberfläche muss man durch die geringe Befeuchtungsfähigkeit des gegebenen harten Teilchens mit dem flüssigen Medium erklären.

In unserem Falle findet eine ungenügende Befeuchtung der Schichtenteile und der flüssigen Glasmasse statt. Man denke nur an die scharf ausgedrückten Teilungsflächen des Materialsteines im Glas, und man wird sich ein übriges Mal von der geringen Befeuchtungsfähigkeit der Schichtenteile und der flüssigen Glasmasse überzeugen müssen.

Dieser Umstand ist sehr günstig, denn er erlaubt dünnen und dünnsten Schichten des Einsatzes an der Oberfläches der Glasmasse zu verbleiben und zwar für eine Zeitdauer, die durchaus genügt, um diese Schichten in Glasmasse zu verwandeln. Der Charakter der Verteilung der Schicht, die aus feingemahlenem Soda, feingemahlener Kreide und Quarzkörnern besteht, auf der Oberfläche der flüssigen Glasmasse ist bis dato noch nicht sorgfältig studiert worden.

Man kann aber voraussetzen, dass die dispersen Materialien, Soda und Kreide schneller und leichter haften bleiben und sich gleichmässig über die Oberfläche der Glasmasse verteilen, indem sie auf ihrer Oberfläche die Körner des Quarzsandes zurückhalten. Gleichzeitig beschleunigt die nahe Berührung von Soda und Kreide den Bildungsprozess des Natrocalciumbikarbonats, das viel energischer mit der Kieselerde Silikate bildet.

Die Bildung an der Spiegeloberfläche der Schmelzabteilung einer dünnen Schicht, die kälter als alle unter ihr gelegenen Schichten der Glasmasse ist, führt zu einem im Sinne der Richtungsänderung der Glasmassenströmungen günstigen Sachverhalt.

Die Aufhebung der Richtung der Oberflächenströmungen nach den Beckenwänden hin muss auch aufs günstigste sowohl die Bewahrung des Glassatzes, als auch die Qualität der unteren Schichten der schon durchsichtigen Glasmasse beeinflussen.

Die Methode der dünnschichtigen Glasbereitung hat alle Vorzüge auf ihrer Seite und muss das alte, durch Jahrhunderte geheiligte Verfahren der „haufenweisen“ Glasbereitung verdrängen.

Experimentelles
Glasinstitut.
Moskau.

Eingegangen
d. 5. I. 1935.

ПЕТРОГРАФИЯ

Д. С. БЕЛЯНКИН, член-корреспондент Академии Наук СССР, и Н. Е. ФИЛОНЕНКО

ВЛИЯНИЕ МИНЕРАЛИЗАТОРОВ НА ОБРАЗОВАНИЕ ЗИНТЕР-КОРУНДА

I. Теоретическое введение

Сущность зинтер-корунда заключается, как известно, в том, что с одной стороны этот высококачественный керамический продукт состоит почти нацело из чистого кристаллического глинозема, а с другой — получается он не путем плавления, но посредством спекания исходных его материалов. Поскольку температура плавления чистого глинозема — корунда 2050°, а температура процесса спекания зинтер-корунда, по литературным данным ([1, 2]), не превышает 1800°, постольку очевидно, что этот последний процесс не может итти в отсутствие некоторого флюса, активирующего исходные материалы и способствующего полной их и окончательной корундовой кристаллизации.

Что же это за флюс? В иностранной литературе мы не находим на этот счет каких-либо положительных указаний, а что касается непосредственного химического опробования заграничного зинтер-корунда, то оно дает лишь весьма незначительные количества примесей в нем SiO_2, TiO_2 и пр. — количества, заведомо недостаточные для необходимого в процессе спекания снижения температуры образования корунда.

Естественно, что при обсуждении этого вопроса возникло у нас предположение об участии в шихтовке нормального зинтер-корунда таких посторонних веществ, которые: 1) способствуют его кристаллизации и 2) удаляются из окончательного кристаллического продукта путем улетучивания. В петрографической литературе вещества такого рода относят к категории так наз. минерализаторов (agents minéralisateurs французов).

Сделанные нами предположения мы захотели проверить экспериментально и предприняли в результате небольшое лабораторное исследование, выполненное в силикатной лаборатории Ленинградского химико-технологического института. В нижеследующем излагаются некоторые главнейшие и предварительные его результаты.

В качестве наиболее подходящих для нас минерализаторов остановились мы на следующих химических соединениях: 1) $AlCl_3$ (или, что то же, HCl, 2) криолите ($3NaF.\ AlF_3$), 3) $B(OH)_3$ и 4) $FeCl_3$.

$AlCl_3$ был интересен для нас потому, что в присутствии влажности он склонен к термическому гидролизу по следующей схематической реакции:

$$2AlCl_3 + 3H_2O \rightleftarrows Al_2O_3 + 6HCl.$$

В реакцию эту должна вовлекаться и главная масса исходного глинозема, и это должно способствовать кристаллизации последнего. Сравни знаменитые старые опыты Фрема по синтезу рубина в присутствии соединений фтора ([3]). Сомнения вызывает здесь, быть может, лишь слишком быстрый ход гидролиза, возможное окончание его прежде, чем будет достигнута высокая температура спекания зинтер-корунда. Предварительные опыты в ЦНИЛАТ Красникова и Федоровой ([4]) показали, однако, что наши сомнения, повидимому, не вполне основательны.

Что касается криолита, то, благодаря участию в его составе NaF, он должен сильно снижать температуру кристаллизации корунда, а затем Na должен улетучиваться, хотя бы частично в процессе спекания. Необходима была лишь опытная проверка степени этого улетучивания, так как остающийся Na снижал бы огнеупорность окончательного продукта.

Предполагаемое действие борной кислоты приблизительно такое же, как и криолита.

Хлорное железо в порядке своей службы в качестве минерализатора непосредственно примыкает к $AlCl_3$. Нарочитая его способность к образованию основных солей, усложняя схему реакций, должна благоприятствовать замедлению процесса. Что касается улетучивания Fe из окончательной массы, то, как мы знаем, $FeCl_3$ весьма летуч, а как ведут себя в этом отношении основные соли и оксихлориды Fe нам неизвестно. Решение опять-таки за непосредственным экспериментом.

II. Экспериментальная часть

а. Изготовление и обжиг образцов

При выборе сырья для наших опытов мы остановились на глиноземе, получаемом опытным заводом ГИПХ, как наиболее чистом. В качестве метода изготовления образцов мы выбрали литье, так как оно обеспечивает более равномерное распределение минерализаторов и является менее сложным, чем прессование.

ГИПХ'овский глинозем специально отмучивался нами. В отмученной своей части, единственно только и применявшейся нами, после воздушного высушивания последней, он имел следующий химический состав:

SiO_2	1.02%
Al_2O_3	98.86
Fe_2O_3	0.05
CaO	0.12
Mg	не обнаружен nicht entdeckt
TiO_2	не обнаружен nicht entdeckt
Na_2O	не определялось* nicht bestimmt**
П. п.	1.02
Glühverlust	
Итого	100.14%
Summe	

Гигроскопичность отмученного глинозема 0.92%, показатель преломления 1.679—1.687. Эти цифры говорят о том, что мы имеем в данном случае дело с кристаллическим γ-глиноземом (5).

В качестве минерализаторов послужили нам соответственные чистые, „zur Analyse“, кальбаумовские реактивы. С ними были составлены шихты, содержавшие 0.5, 1, 2, 3% минерализатора, а также шихта, не содержавшая его совершенно. Из шихт приготовлялись литейные массы (6). Из тщательного гомогенизированного шликера отливались образцы на гипсовой плите из лучшего алебастра. Образцы сушились в термостате при 50° и обжигались на разные температуры с определенным временем экспозиции. Обжиг производился в печи Таммана, причем, во избежание загрязнения образцов, эти последние помещались не непосредственно в печь, а в тигель, приготовленный из того же отмученного глинозема. Тигель устанавливался в печи на угольной подставке в зоне наивысшей температуры.

Предварительно определялся нами интервал спекания исходных материалов путем изучения усадки и пористости образцов, обожженных на температуры: от 900 до 1500° через каждые 100° и от 1500 до 1800° через каждые 50°; экспозиция при каждой данной температуре — 15 мин. Результаты определения усадки предста-

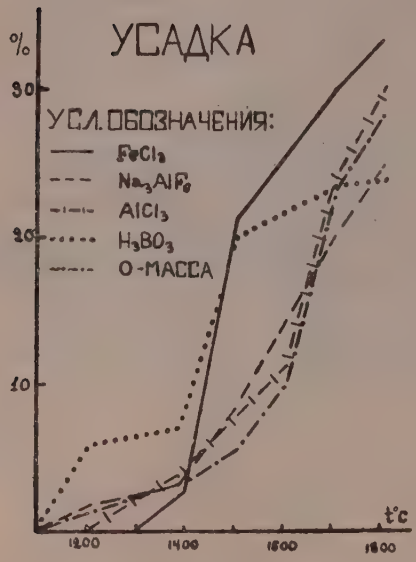
* По данным ГИПХ в его глиноземе содержится 0.02% Na_2O.

** Nach den Angaben des Instituts für angewandte Chemie ist in seiner Tonerde 0.02% Na_2O enthalten.

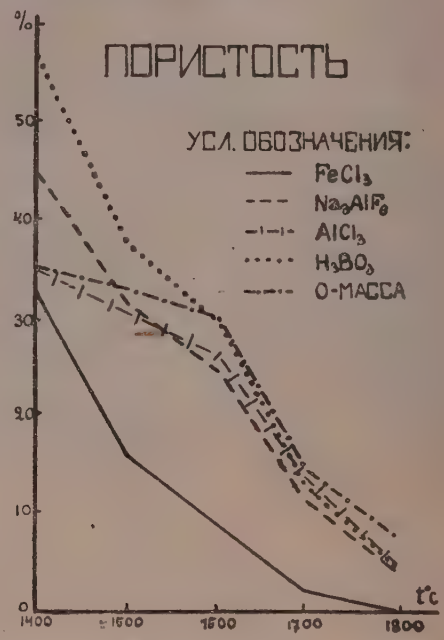
влены на фиг. 1. Диаграмма показывает, что масса без минерализатора (0-масса) уплотняется вначале медленнее, чем остальные, а затем ее уплотнение и уплотнение массы с $AlCl_3$ выравниваются между собой соответственно выравниванию их составов. Наиболее быстро уплотняется масса с $FeCl_3$, давая очень сильный подъем кривой в интервале 1400—1500°.

Масса с $B(OH)_3$ сначала уплотняется сильно, а затем уплотнение ее замедляется, так что она отстает в этом отношении от всех других масс.

Результаты контрольного испытания пористости наших образцов путем горячего водопоглощения представлены на фиг. 2. Как и следовало ожидать, кривые эти имеют обратный характер по сравнению с кривыми усадки образцов.



Фиг. 1. — Abb 1.



Фиг. 2. — Abb. 2.

Окончательные обжиги велись на следующие температуры: 1600° с часовой, трех- и пятичасовой выдержкой; на 1700° с часовой и трехчасовой выдержкой; на 1800° с часовой выдержкой. Температура подымалась на 150° в 15 мин. Каждые 15 мин. производилось измерение температуры (оптическим пирометром Хольборна и Курльбаума) и регистрация показаний вольтметра и амперметра во вторичной цепи.

Полученные образцы зинтер-корунда исследовались нами в шлифах, и с ними производились определения пористости и удельного веса; химический состав их также определялся нами.

б. Некоторые свойства синтезированного нами зинтер-корунда

Удельный вес. Определение удельного веса производилось с крупкой 0.12—0.20 мм из образцов, обожженных на 1800° с часовой выдержкой и на 1700° с трехчасовой выдержкой. Результаты определений сведены в табл. 1.

Согласно данным таблицы наиболее приближается к удельному весу чистого α-глинозема удельный вес образцов, изготовленных с $FeCl_3$ (3.94—3.96), соответственно с нижеприводимой наименьшей их пористостью.

Пористость. Пористость определялось у образцов, обожженных на 1600° с часовой, трех- и пятичасовой выдержкой, на 1700° с часовой и трехчасовой выдержкой и на 1800° с часовой выдержкой, путем горячего водопоглощения (см. табл. 2).

При рассмотрении этих результатов видно, что лучшим минерализатором является $FeCl_3$. Масса с $FeCl_3$ сильно отличается от всех остальных своей незна-

Таблица 1—Tabelle 1

t° обжига t° des Brandes	Продолжительность в часах Dauer in Stunden	Минерализаторы в количестве 2% Mineralisatoren in der Menge von 2%				
		$FeCl_3$	$AlCl_3$	Na_3AlF_6	$B(OH)_3$	O
1700	3	3.94	3.89	3.88	3.87	3.85
1800	1	3.96	3.90	3.89	3.89	3.88

Таблица 2—Tabelle 2

t° обжига t° des Brandes	Продолжительность в часах Dauer in Stunden	Минерализаторы в количестве 2% Mineralisatoren in der Menge von 2%				
		$FeCl_3$	$AlCl_3$	Na_3AlF_6	$B(OH)_3$	O
1600	1	4.17	9.21	8.14	10.37	—
1600	3	—	8.28	6.70	7.38	—
1600	5	0.13	4.56	—	4.39	5.87
1700	1	0	0.21	0.11	2.23	2.89
1700	3	0	0	0	0	0.15
1800	1	0	0	0	0	0

чительной пористостью: при обжиге на 1600° (1 час) она имеет пористость 4.17%, а остальные массы 8—10%. При обжиге на 1600° (5 час.) пористость массы с $FeCl_3$ практически равна нулю (0.13%), в то время как пористость других масс колеблется около 4.5%.

Образцы с $B(OH)_3$ дают относительно неважные показатели: при обжиге на 1700° (1 час) они имеют пористость 2.23%, в то время как пористость образцов с другими минерализаторами колеблется в пределах 0—0.21%.

Образцы без минерализаторов отличаются своей повышенной пористостью, что указывает на их слабоспеченный черепок.

Химический состав. Результаты химических анализов сведены в табл. 3

Таблица 3—Tabelle 3

Минерализатор, 2% Mineralisator, 2%	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	Na_2O	Итого Insgesamt
$AlCl_3$ . . .	0.42	99.63	0.05	0.12	—	100.22
Na_3AlF_6 . .	0.39	99.37	0.05	0.13	0.30	100.24
$FeCl_3$ . . .	0.48	99.56	0.10	0.12	—	100.28
O	0.50	99.48	0.05	0.14	—	100.15

Как явствует из приведенной таблицы, Fe хлорного железа и Na криолита остаются в зинтер-корунде в незначительных количествах: Fe_2O_3 не более 0.10%, а Na_2O не более 0.30%; после произведения должного эффекта они, таким образом, в основной своей массе удалились из массы зинтер-корунда. Общий состав нашего зинтер-корунда близок к составу немецкого:

В немецком зинтер-корунде 99.3—99.7% Al_2O_3 и примесей 0.7—0.3% (TiO_2, SiO_2, FeO_3), а в нашем 99.37—99.63% Al_2O_3 и 0.63—0.37% (SiO_2, Fe_2O_3, CaO). Различен только характер примесей: у нас нет TiO_2, но зато всегда присутствует CaO в количестве 0.12—0.14%.

Микроскопическое исследоване шлифов. Микроскопическое исследование шлифов дало нам нижеследующие результаты:

1. Структура образцов весьма однородна; размер зерна увеличивается с повышением температуры и времени экспозиции. Минерализаторы различно способствуют росту кристаллов: при обжиге на 1700° (3 часа) образцы с $FeCl_3$ имеют зерно в 50 μ, с Na_3AlF_6 — 30 μ, с $AlCl_3$ — 25 μ, с $B(OH)_3$ и 0-массы — 20 μ.

2. Лучшим минерализатором является $FeCl_3$; образцы с 2%$FeCl_3$, обожженные на 1600° (5 часов) и на 1700° (1 час) могут считаться настоящим зинтер-корундом.

3. Хорошим минерализатором является также криолит. Действие его сильно повышается с увеличением времени экспозиции. При обжиге на 1700° (3 часа) он дает вполне удовлетворительный зинтер-корунд.

4. $B(OH)_3$ хорошо действует в начале процесса, а при дальнейшем повышении температуры действие его постепенно сходит на нет.

5. Образцы с $AlCl_3$ и из нулевой массы мало отличаются друг от друга по размерам зерна.

Все это находится в полном согласии с результатами, полученными при изучении усадки нашего опытного зинтер-корунда.

III. Заключение

Итак, в результате нашего исследования оказалось, что по своему химическому составу полученный нами материал вполне удовлетворяет требованиям, предъявляемым к немецкому зинтер-корунду (примесей не более 0.67%, удельный вес 3.9%.

Образцы из массы без минерализатора (или точнее, с минерализатором HCl), обожженные на 1800° (1 час) по своей структуре и величине зерна не отличаются от немецкого зинтер-корунда. Лучшими минерализаторами являются $FeCl_3$ и Na_3AlFe_6. Достигнутое в результате работы с ними снижение температуры обжига до 1600—1700° вполне достаточно, чтобы можно было проводить дальнейшее изучение нашего зинтер-корунда в полузаводском масштабе.

Силикатная лаборатория
Ленинградского химико-технологического института.

Поступило
15 I 1935.

PETROGRAPHIE

EINFLUSS DER MINERALISATOREN AUF DIE BILDUNG DES SINTER-KORUNDS

Von D. S. BELJANKIN, korrespondierendem Mitglied der Akademie, und N. E. FILONENKO

I. Theoretische Einführung.

Das Wesen des Sinter-Korunds liegt, wie bekannt, darin dass dieses hochwertige keramische Produkt einerseits fast ganz aus reiner kristallinischer Tonerde besteht, und dass es andererseits nicht durch Schmelzen, sondern durch Sinterung seiner Ausgangsmaterialien hergestellt wird. Da die Schmelztemperatur der reinen Tonerde 2050° beträgt, während die Temperatur des Sinterungsprozesses beim Sinter-Korund, laut in der Literatur vorhandener Angaben [1, 2], 1800° nicht übersteigt, so ist es klar, dass letzterer Prozess nicht ohne ein gewisses Flussmittel vor sich gehen kann, welches die Ausgangsmaterialien aktiviert und ihre völlige und endgültige Korundkristallisation fördert.

Um welcher Art Flussmittel handelt es sich hierbei?

In der einschlägigen Literatur sind diesbezüglich keine positiven Angaben vorhanden; wass jedoch die unmittelbare chemische Untersuchung des ausländischen Sinter-Korunds anbelangt, so ergibt diese nur äusserst geringe Beimengungen von SiO_2, TiO_2 u. a., und zwar in Mengen, die entschieden unzureichend sind, um die im Sinterungsprozesse erforderliche Temperaturerniedrigung herbeizuführen.

Bei Erörterung dieser Frage tauchte bei uns naturgemäss die Vermutung auf, dass bei Herstellung von normalem Sinter-Korund Fremdstoffe in das Beschickungsgut gebracht wurden, die 1) eine kristallisation desselben fördern und 2) aus dem endgültigen kristallinischen Produkt durch Verflüchtigung entweichen. In der petrographischen Literatur werden derartige Stoffe zur Kategorie der sogenannten Mineralisatoren („agents minéralisateurs" der Franzosen) gerechnet.

Wir wollten unsere Vermutungen experimentell prüfen und unternahmen demzufolge eine Spezialuntersuchung, welche im Silikatlaboratorium des Leningrader Chemisch-Technologischen Instituts ausgeführt wurde.

Im Nachstehenden werden einige der wichtigsten bisher erzielten Resultate angefürt.

Als für unsere Zwecke geeignetste Mineralisatoren wählten wir die folgenden chemischen Verbindungen: 1) $AlCl_3$ (oder HCl — was so gut, wie dasselbe ist), 2) Kryolith ($3NaF, AlF_3$), 3) $B(OH)_3$, 4) $FeCl_3$.

$AlCl_3$ war für uns insofern von Interesse, als es in Gegenwart von Feuchtigkeit zur thermischen Hydrolyse neigt, die nach folgendem Schema verläuft:

$$2AlCl_2 + 3H_2O \rightleftarrows Al_2O_3 + 6HCl.$$

An dieser Reaktion muss auch die Hauptmasse der ursprünglichen Tonerde teilnehmen, was deren Kristallisation fördert. Vgl. Fremy's berühmte alte Versuche von Rubinsynthese in Gegenwart von Fluorverbindungen [3].

Bedenken erregt hier vielleicht nur der zu schnelle Verlauf der Hydrolyse und die Möglichkeit, dass diese früher zum Abschluss kommt, als die hohe Sinterungstemperatur des Sinter-Korunds erreicht ist. Die vorläufigen Versuche von Krasnikov und Fedorova zeigen jedoch, dass unsere Bedenken allem Anscheine nicht vollauf begründet sind.

Was den Kryolith anbetrifft, so muss er, infolge des in ihm enthaltenen NaF, die Temperatur der Korundkristallisation stark herabsetzen; das Na muss sich danach, wenn auch nur zum Teil, im Sinterungsprozesse verflüchtigen. Es war nur eine experimentelle Nachprüfung erforderlich, um den Grad dieser Verflüchtigung festzustellen, da das zurückgebliebene Na die Feuerfestigkeit des endgültigen Produkts herabsetzen würde.

Die Wirkung der Borsäure ist voraussichtlich ungefähr dieselbe wie die des Kryolits.

Das Eisenchlorid schliesst sich in seiner Eigenschaft als Mineralisator unmittelbar dem $AlCl_3$ an. Seine ausgesprochene Fähigkeit zur Bildung basischer Salze muss, indem sie das Schema der Reaktionen verwickelter macht, eine Verlangsamung des Prozesses bewirken. Was die Verflüchtigung von Fe aus der endgültigen Masse anbetrifft, so ist $FeCl_3$ bekanntlich recht flüchtig; wie sich dagegen in dieser Beziehung die basischen Salze und Oxychloride von Fe verhalten, ist uns unbekannt. Das entscheidende Wort gehört auch hier dem unmittelbaren Experiment.

II. Experimenteller Teil

a. Herstellung und Brennen der Probekörper

Bei der Wahl des Rohstoffes für unsere Versuche entschieden wir uns für die vom Institut für angewandte Chemie erhaltene Tonerde als die reinste. Als Herstellungsmethode der Probekörper wählten wir den Guss, da durch ihn eine gleichmässige Verteilung der Mineralisatoren erzielt wird und er weniger kompliziert ist als das Pressen.

Die Tonerde aus dem Institut für angewandte Chemie wurde von uns speziell geschlämmt. In ihrem geschlämmten Teil, welcher allein zur Verwendung kam, hatte sie, nachdem sie in den lufttrockenen Zustand gebracht wurde, folgende chemische Zusammensetzung (siehe S. 147).

Die Hygroskopizität der geschlämmten Tonerde beträgt 0.92%, der Brechungsindex 1.679—1.687. Diese Zahlen deuten darauf hin, dass es sich im gegebenen Falle um kristallinische Tonerde handelt (5).

Als Mineralisatoren dienten die entsprechend reinen Kahlbaumschen Präparate „zur Analyse". Dieselben wurden bei der Herstellung des Beschickungsguts verwendet, dessen Mineralisatorengehalt in den einzelnen Fällen 0.5, 1, 2, 3% betrug. Ausserdem wurde eine Beschickung zusammengestellt, welche überhaupt keinen Mineralisator enthielt. Aus dem Brenngut wurden Gasmassen hergestellt (6). Aus sorgfältig homogenisiertem Schlicker wurden auf einer Gypsplatte aus bestem Alabaster die Proben gegossen. Die Proben wurden in einem Thermostat bei 50° getrocknet und bei verschiedenen Temperaturen mit bestimmter Expositionszeit gebrannt. Der Brand wurde im Tammann-Ofen ausgeführt, wobei die Proben, um eine Verunreinigung derselben zu verhindern, nicht unmittelbar in den Ofen gebracht wurden, sondern in einen Tiegel, welcher aus der gleichen geschlämmten Tonerde angefertigt war. Der Tiegel wurde im Ofen auf einem Kohlenuntersatz in die Zone der höchsten Temperatur gestellt.

Wir bestimmten vorher das Sinterungsintervall der Ausgangsmaterialien, indem wir die Schwingung und die Porosität der Probekörper untersuchten, welche bei Temperaturen von 900° bis 1500° nach jeden 100° und 1500° bis 1800° nach jeden 50° gebrannt waren; die Exposition betrug bei jeder gegebenen Temperatur 15 Minuten. Die Resultate der Schwindungsbestimmung sind in Abb. 1 dargestellt. Die Abbildung zeigt, dass die Masse ohne Mineralisator (0-Masse) sich anfangs langsamer als die anderen verdichtet, danach aber sich ihre Verdichtung mit der Verdichtung der $AlCl_3$ enthaltenden Masse ausgleicht, dem Ausgleich ihrer Zusammensetzung entsprechend. Am schnellsten verdichtet sich die Masse mit $FeCl_3$, indem sie einen sehr starken Anstieg der Kurve im Intervall 1400—1500° zeigt.

Die Masse mit $B(OH)_3$ verdichtet sich zuerst stark, danach aber verlangsamt sich die Verdichtung, so dass sie in dieser Hinsicht hinter allen anderen Massen zurückbleibt.

Die Porosität unserer Probekörper wurde durch Heisswasserabsorption nachgeprüft. Die entsprechenden Resultate sind in Abb. 2 wiedergegeben. Wie zu erwarten war, haben diese Kurven einen umgekehrten Charakter im Vergleich mit den Schwindungskurven der Probekörper.

Die endgültigen Brände wurden bei folgenden Temperaturen ausgeführt: bei 1600° mit einstündiger, drei- und fünfstündiger Exposition; bei 1700° mit einstündiger und dreistündiger Exposition; bei 1800° mit einstündiger Exposition. Die Temperatur stieg um 150° in 15 Minuten. Alle 15 Minuten wurde eine Messung der Temperatur (mit dem optischen Pyrometer von Holborn und Kurlbaum) und eine Registrierung der Voltmeter- und Ampermeterangaben in der sekundären Kette vorgenommen.

Die erhaltenen Probekörper des Sinter-Korunds untersuchten wir in Dünnschliffen und es wurden daran Bestimmungen der Porosität und des spezifischen Gewichtes ausgeführt; wir bestimmten ebenfalls ihre chemische Zusammensetzung.

b. Einige Eigenschaften des von uns synthesierten Sinter-Korunds

Spezifisches Gewicht. Die Bestimmung des spezifischen Gewichts wurde mit einem 0.12—0.20 mm feinen Gries aus den Proben ausgeführt, welche bei 1800° mit einstündiger Exposition und bei 1700° mit dreistündiger Exposition gebrannt waren. Die Resultate der Bestimmungen sind in Tabelle 1 zusammengefasst (siehe S. 149).

Laut Angaben der Tabelle steht dem spezifischen Gewicht der reinen Tonerde das spezifische Gewicht derjenigen Probekörper am nächsten, welche mit $FeCl_3$ angefertigt sind (3.94—3.96), entsprechend ihrer nachstehend angeführten geringsten Porosität.

Porosität. Die Porosität wurde mittels Heisswasserabsorption an Proben bestimmt, welche bei 1600° mit einstündiger, drei- und fünfstündiger Exposition, bei 1700° mit einstündiger und dreistündiger Exposition und bei 1800° mit einstündiger Exposition gebrannt waren (siehe S. 149).

Aus diesen Resultaten ist zu ersehen, dass $FeCl_3$ der beste Mineralisator ist. Die Masse mit $FeCl_3$ unterscheidet sich stark von allen übrigen durch ihre geringe Porosität: beim Brennen bei 1600° (1 Std.) hat sie eine Porosität von 4.17%, bei den übrigen Massen dagegen beträgt sie 8—10%. Beim Brande auf 1600° (5 Std.) ist die Porosität der Masse mit $FeCl_3$ praktisch gleich Null (0.13%), während die Porosität der anderen Massen um 4.5% herumschwankt.

Die Proben mit $B(OH)_3$ geben verhältnismässig schwache Indizes: Beim Brennen bei 1700 (1 Std.) haben sie eine Porosität von 2.23%, während die Porosität der Proben mit anderen Mineralisatoren innerhalb der Grenzen 0—0.21% schwankt.

Die Proben ohne Mineralisatoren zeichnen sich durch ihre erhöhte Porosität aus, was auf einen schwach gesinterten Scherben hinweist.

Chemische Zusammensetzung. Die Resultate der chemischen Analysen sind in Tabelle 3 zusammengefasst (siehe S. 149).

Wie aus der obigen Tabelle zu ersehen ist, bleibt das Fe des Eisenchlorids und das Na des Kryoliths im Sinter-Korund in geringer Menge zurück: das Fe_2O_3 nicht mehr als 0.10%, das Na_2O nicht mehr als 0.30%.

Nach Erzielung des nötigen Effekts schieden sie fast vollständig aus der Masse des Sinter-Korunds aus.

Der Gesamtbestand unseres Sinter-Korunds ist dem des deutschen nahe.

Der deutsche Sinter-Korund hat folgende Zusammensetzung: 99.3—99.7% Al_2O_3 und 0.7—0.3% Beimengungen (TiO_2, SiO_2, Fe_2O_3). Unser Produkt jedoch weist folgende Zusammensetzung auf: 99.37—99.63% Al_2O_3 und 0.63—0.37% Beimengungen (SiO_2, Fe_2O_3, CaO).

Nur der Charakter der Beimengungen ist verschieden: unser Produkt enthält kein TiO_2, dafür ist stets CaO in einer Menge von 0.12—0.14% anwesend.

Mikroskopische Untersuchungen der Dünnschliffe. Die mikroskopische Untersuchung der Dünnschliffe gab uns die nachstehenden Resultate:

1. Die Struktur der Proben ist äusserst gleichartig; die Korngrösse wächst mit der Temperaturerhöhung und der Expositionszeit. Die Mineralisatoren tragen in verschiedenen Massen zum Wachstum der Kristalle bei. Beim Brennen bei 1700° (3 Std.) haben die Proben mit $FeCl_3$ eine Korngrösse von 50 μ, mit Na_3AlF_6 — 30 μ, mit $AlCl_3$—25 μ, mit $B(OH)_3$ und die 0-Massen — 20 μ.

2. Der beste Mineralisator ist $FeCl_3$; die Proben mit 2% $FeCl_3$, welche bei 1600° (5 Std.) und bei 1700° (1 Std.) gebrannt sind, können als echter Sinter-Korund gelten.

3. Ein guter Mineralisator ist gleichfalls der Kryolith. Seine Wirkung wächst stark mit der Vergrösserung der Expositionsdauer. Beim Brennen auf 1700° (3 Std.) gibt er einen vollkommen befriedigenden Sinter-Korund.

4. $B(OH)_3$ wirkt zu Beginn des Prozesses gut, bei weiterer Temperaturerhöhung jedoch hört seine Wirkung allmählich ganz auf.

5. Die Proben mit $AlCl_3$ und aus der Nullmasse unterscheiden sich der Korngrösse nach wenig voneinander.

All dieses befindet sich in völliger Übereinstimmung mit den Resultaten, welche beim Studium der Schwindung unseres versuchsmässigen Sinter-Korunds erhalten wurden.

III. Zusammenfassung

Es erwies sich also nach unseren Untersuchungen, dass das von uns erhaltene Material seinem chemischen Bestande nach völlig den Anforderungen entsprach, welche an den deutschen Sinter-Korund gestellt waren (Beimengungen nicht über 0.67%, spezifisches Gewicht 3.9).

Die Proben aus der Masse ohne Mineralisator (oder genauer, mit dem Mineralisator HCl), welche bei 1800° (1 Std.) gebrannt waren, unterscheiden sich, ihrer Struktur und Korngrösse nach, nicht vom deutschen Sinter-Korund. Die besten Mineralisatoren sind $FeCl_3$ und Na_3AlF_6. Die von uns erzielte Herabsetzung der Brenntemperatur bis auf 1600—1700° genügt vollkommen, um an ein weiteres Studium unseres Sinter-Korunds in halbbetriebsmässigem Umfange heranzutreten.

Silikatlaboratorium des Leningrader
chemisch-technologischen Instituts.

Eingegangen
d. 15. I. 1935.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — LITERATUR

[1] Gerdien, ZS. f. Elektrochemie, **39**, 1933, 1, S. 13—20 [2] Kohl, Ber. d. D. Ker. Gesellsch., 1932, 21; Keram. Rund., 1933, 3. [3] Fremy, C. R., 1888, **106**, 565. [4] Красников и Федорова. Персональное сообщение. Krasnikov u. Fedorova. Persönliche Mitteilung. [5] Beljankin u. Dilaktorsky, Cbl. f. Min., Abt. A, 1932, S. 1229—44. [6] Ruff u. Goebel, ZS. f. anorg. Ch., **133**, 1924, S. 220—29.

ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

М. Х. ЧАЙЛАХЯН

О ПРОНИЦАЕМОСТИ ПЛАЗМЫ В ЛИСТЬЯХ ЯРОВЫХ И ОЗИМЫХ ПШЕНИЦ

(*Представлено академиком А. А. Рихтером 1 II 1935*)

В процессе сравнительного изучения физиологической природы яровых и озимых растений одно явление стало привлекать наше внимание. Не являясь главным предметом изучения, оно вначале находило отражение лишь в попутно сделанных отметках в журнале наблюдений, но постоянство, с каким оно отличало яровые формы от озимых во всех наших опытах, заставило подойти ближе к его рассмотрению. Дело в том, что при посеве в ящиках или цветочных горшках в опилках или в почве озимые и яровые формы пшеницы и ячменя с одинаковой энергией образуют всходы: несколько дней отделяют появление второго, вертикально стоящего листа от начала развертывания первого. Однако, вертикальное состояние побегов сохраняют лишь озимые сорта; у яровых листья не сохраняют вертикального положения и склоняются в стороны, как бы теряя тургесцентность.

Впервые это было замечено у ячменя, когда набор из 24 яровых и озимых сортов его был высеян 5 III 1933 г. в опилки в ящиках, после чего проращивание велось при 25° на электрическом свету. В набор входили закавказские сорта и сорта отдельных районов Северного Кавказа и РСФСР. Через 10 дней было сделано наблюдение, которое показало, что все 12 озимых сортов сохранили вертикальное положение листьев; у яровых листья склонились и частично полегли. Исключение составил лишь один яровой сорт *v. nutans* из Саратова, который по типу стояния приближался к озимым сортам.

23—24 апреля 1933 г. в тех же условиях были высеяны 38 сортов (чистые линии) пшеницы различных районов РСФСР; из них 18 сортов озимых и 20 — яровых. Опыт, как и предыдущий, ставился с целью изучения способности листьев яровых и озимых накапливать хлорофилл. Отметки о состоянии всходов 5 V показывают, что все озимые сорта (чистые линии) имели вертикально стоящие листья; исключение составила „Украинка“. Яровые сорта были с поникшими или свисающими листьями; только „Саратовский русак 052“ не отличался в этом отношении от озимых форм.

Этот факт подтвердился и при проращивании ростков пшеницы на естественном свету в вегетационные периоды 1933 и 1934 гг.

Двадцать сортов (линий) яровой и озимой пшеницы были высеяны в почву в цветочные горшки 8 III 1933 г. и выращивались в оранжерее

на укороченном 10-часовом дне. Через 8 дней поставлены в темноту в темной комнате и еще через 5 дней 21 VIII сделано наблюдение. По состоянию листьев компактные озимые растения легко отличались от склоняющихся яровых.

Подобная же картина наблюдалась и в следующем посеве 18 яровых и озимых пшениц, который был произведен 30 IV 1934 г. в цветочные горшки. Ростки стояли в оранжерее на полном естественном свету, 7 V были убраны в темную термостатную комнату, и 13 V было просмотрено состояние молодых растеньиц. Типичную картину положения листьев у яровых и озимых пшениц дает приводимая ниже фотография от 14 V, где слева представлены озимые пшеницы: „Кооператорка“ и *Hostianum* 0237 с вверх приподнятыми тургесцентными листьями и яровые — *Hordeiforme* 010 и *Albidum* 0604 с поникшими раскинутыми листьями.

Фиг. 1. Состояние растеньиц яровой и озимой пшеницы через 2 недели после посева. Фото 14 V 1934.
Fig. 1. Condition of the young plants of spring and winter wheats 2 weaks after sowing (photo taken on May 14, 1934).

Из всех взятых 18 сортов лишь „Украинка“ вновь показала отклонение от общего деления растений на озимые и яровые по этому признаку.

Объективность проведенных наблюдений была неоднократно проверена таким образом, что растения в горшках без этикеток смешивались, и разделение их по признаку стояния листьев предлагалось лицу, не знавшему цели настоящего деления. Почти во всех случаях совпадение было полное: в одну группы попадали яровые пшеницы и в другую — озимые.

Крайне важно было установить причины такого различного поведения листьев. Их следовало бы искать как в различном анатомическом строении листьев (различное развитие склеренхимных тканей), так и в физиологическом состоянии, обусловливающем ту или иную тургесцентность листьев. В последнем случае определяющим моментом была бы скорость отдачи воды, водоудерживающая способность листьев, связанная с проницаемостью плазмы листьев.

Изучение проницаемости плазмы листьев и явилось предметом нашего изучения в связи с пониканием листьев у яровых и озимых форм. Методы измерения проницаемости клетки имеют в своей основе учет проникновения отдельных веществ в растительную клетку.

По предложению акад. А. А. Рихтера нами была сделана попытка определения проницаемости плазмы клеток на основе изучения выделения веществ живыми тканями в чистую дестиллированную воду. Проницаемость плазмы клеток могла быть выражена здесь в общем количестве выделенных тканями веществ за определенный промежуток времени. Для определения весьма небольших количеств веществ, которые могли быть выделены в воду живыми тканями, был использован интерферометр Цейса.

Для определения проницаемости плазмы свежие листья пшениц срезывались несколько выше верхушки колеоптиля и погружались в дестиллированную воду в пробирки. Затем вода сливалась, и в интерферометре определялось количество выделенных листьями веществ. Первоначальные опыты, в которых листья выдерживались в воде в течение 10—20 мин. при комнатной температуре, не показали какого-либо выделения веществ: смещения интерференционных полос не было или было весьма незначительно. Но увеличение срока выдерживания листьев в воде и повышение температуры воды привели к весьма определенным результатам.

20 VIII 1934 г. был произведен посев 14 линий яровой и озимой пшеницы. Ростки все время находились в теплице. 5 IX картина состояния листьев растеньиц та же, что и в предыдущих опытах. Срезано по 1 г свежих листьев, которые погружены в 20 см^3 дестиллированной воды в пробирках и поставлены на 3 часа в термостат при температуре 40° С (каждый образец в 2-кратной повторности). Затем вода слита с листьев, и пробы взяты на определение в интерферометре. Результаты приводятся в табл. 1.

Таблица 1—Table 1

№	Название — Name	Показание интерферометра Interferometer reading	Проницаемость Permeability
	Дестиллированная вода — Distilled water .	108	—
	Яровые — Spring wheats		
1	*Erythrospermum* 0341	150	42
2	*Lutescens* 062	139	31
3	*Albidum* 0604	136	28
4	*Caesium* 0111	136	28
5	*Alborubrum*	134	26
6	Сарроза — Sarroza	133	25
7	*Milturum* 0162	126	18
	Озимые — Winter wheats		
8	Новокрымка 0204 — Novokrymka 0204 . . .	126	18
9	Украинка — Ukrainka	125	17
10	Дюрабль 0348 — Durable 0348	125	17
11	Новокрымка 0102 — Novokrymka 0102 . . .	125	17
12	*Lutescens* 0329	124	16
13	Кооператорка — Cooperatorka	124	16
14	*Hostianum* 0237	120	12

Опыты с определением проницаемости были повторены и продолжены в Москве в новом помещении Института физиологии растений. 20 XII 1934 г. высеяны в садовую почву в ящиках 8 сортов яровой и озимой пшеницы. Ящики выставлены перед окном, температура прорастания 12—15° С, в силу чего рост листьев несколько замедлен. Через 20 дней четыре ящика с озимыми растеньицами резко отличались от яровых яркой зеленью листьев и их вертикальным положением. Из яровых лишь *Caesium* 0111 несколько приближалась по стоянию листьев к озимым.

С 11 по 15 I были проведены опыты определения проницаемости. Во всех опытах бралась навеска свежих листьев в 1 г и погружалась в 10 см³ воды; в опытах взята 2-кратная повторность. Полученные данные сведены в табл. 2 и 3. Табл. 2 показывает проницаемость плазмы

Таблица 2—Table 2

№	Название—Name	Проницаемость—Permeability	
		При 25° C At 25° C	При 40° C At 40° C
	Яровые—Spring wheats		
1	*Alborubrum*	28	181
2	Саррoза — Sarroza	23	157
3	*Lutescens* 062	25	142
4	*Caesium* 0111	11	103
	Озимые—Winter wheats		
5	*Hostianum* 0237	12	81
6	Дюрабль 0348 — Durable 0348	13	76
7	*Lutescens* 0329	10	70
8	Новокрымка 0204 — Novokrymka 0204 . . .	12	60

Таблица 3—Table 3

№	Название—Name	Проницаемость при 25° C Permeability at 25° C	
		40° C	—2.5° C
	Яровые—Spring wheats		
1	*Alborubrum*	47	51
2	Саррoза — Sarroza	65	38
3	*Lutescens* 062	55	37
4	*Caesium* 0111	35	28
	Озимые—Winter wheats		
5	*Hostianum* 0237	24	21
6	Дюрабль 0348 — Durable 0348	24	21
7	*Lutescens* 0329	18	24
8	Новокрымка 0204 — Novokrymka 0204 . . .	22	—

листьев озимых и яровых пшениц при 25 и 40° С. Срок выдерживания листьев в воде — 3 часа.

Табл. 3 показывает проницаемость плазмы листьев озимых и яровых при 25° и экспозиции 3 часа, но в одном случае предварительно выдержанных без воды при 40° С в течение 1.5 часов, и в другом случае подвергнутых переохлаждению до — 2.5° С в воде в течение $2^1/_2$ часов и затем уже выставленных на 25° С.

Специально поставленный опыт показал, что выделение веществ листьями в воду в течение 3 часов при температуре 25° С проходит одинаково на свету и в темноте.

Все здесь приведенные данные указывают на то, что различное состояние листьев у молодых растеньиц яровой и озимой пшеницы, отмеченное нами, находит частичное объяснение в различной проницаемости плазмы листьев, бóльшей у яровых и меньшей у озимых форм.

Институт физиологии растений.
Академия Наук СССР.
Москва.

Поступило
1 II 1935.

PLANT PHYSIOLOGY

ON THE PERMEABILITY OF THE PLASMA IN THE LEAVES OF SPRING AND WINTER WHEATS

By M. H. ČAJLACHJAN

(*Communicated by A. A. Richter, Member of the Academy, 1. II. 1935*)

In our comparative study of the physiological nature of spring and winter plants one phenomenon attracted our attention.

As it did not constitute the main subject of our investigations, it was at first only recorded in passing in our journal of observations. But the constancy of this phenomenon as a distinguishing feature between spring and winter forms led to its closer study. The phenomenon in question consists in the following. Winter and spring varieties of wheat and barley sown either in boxes or flower pots, in sawdust or in soil, develop seedlings with equal vigour. There is an interval of several days between the appearance of the second upright leaf and the commencement of the unfurling of the first leaf. But, only winter varieties preserve the upright position of the shoots, the leaves of spring varieties do not retain their upright position but droop sideways as if losing their turgescence.

This was first noted in barley when a batch of 24 spring and winter varieties was sown on March 5, 1933, in boxes with sawdust and then cultivated at 25° in electric light. The series included Transcaucasian varieties and others from various regions of the North Caucasus and RSFSR. Observations made 10 days later showed that all the 12 winter varieties had conserved the vertical position of their leaves. The leaves of the spring varieties were drooping and some of them lay flat. v. *nutans* from Saratov, which approached the winter varieties as regards the position of its leaves, was the only exception.

38 wheat varieties (pure lines), whereof 18 were winter and 20 spring varieties, from various regions of RSFSR. were sown on April 23—24, 1934, under identical conditions. The purpose of this experiment,

as of the preceding one also, was to study the powers of spring and winter leaves to accumulate chlorophyll. Records of the condition of the seedlings on March 5 show all the winter varieties (pure lines) to have upright leaves with the exception of „Ukrainka". The spring varieties had bowed down or drooping leaves. Only „Saratovski Russak" did not differ in this respect from the winter forms.

This fact was later confirmed in cultivating wheat seedlings under natural daylight conditions in the vegetative periods of 1933 and 1934.

Twenty varieties (lines) of spring and winter wheats were sown in flowerpots with soil on August 8, 1933, and grown in a greenhouse under conditions of a shortened 10-hour day. 8 days later they were transferred to a dark room, and 5 days after that, on August 21, observations were made. The compact winter plants could be easily distinguished by the condition of their leaves from the drooping spring ones.

The same was observed in the next batch of 18 spring and winter wheats, sown on April 30, 1934, in flowerpots. The seedlings were grown in a greenhouse in full natural daylight. On May 7 they were transferred to a dark thermostatic room, and on May 13 the condition of the young plants was recorded. The following photograph, taken on May 14, shows the typical position of the leaves of spring and winter wheats. On the left are shown the winter wheats „Cooperatorka" and „*Hostianum* 0237" with erect turgescent leaves, on the right the spring wheats „*Hordeiforme* 010" and „*Albidum* 0604" with drooping and spreading leaves.

Of all the 18 varieties sown, only „Ukrainka" showed a deviation from the general division of the plants into winter and spring ones based on this character.

The objectivity of the above observations was repeatedly checked by the plants in unlabelled pots being mixed and then some uninitiated person being asked to sort out the plants according to the position of their leaves. Almost in all cases the coincidence was complete: the spring varieties occurred in one group and the winter ones in another.

It was most important to determine the causes of the different behaviour of the leaves. Theses causes had to be sought for both in differences in the anatomical structure of the leaves, namely, in a different development of the sclerenchymic tissues, and in the physiological state of the leaves resulting in one or other degree of their turgescence. In the latter case, the determinative factor would be the rate of diffusion of water, namely, the water-retaining powers of the leaves connected with the permeability of their plasma.

A study of the permeability of leaf plasma thus became the subject of our work in connexion with the drooping of leaves of spring and winter forms. The methods of measuring the permeability of cells are based on determining the penetration of separate substances into the plant cell.

In accordance with A. A. Richter's suggestion, we started to determine the permeability of cell plasma through studying the elimination of substances by living tissues into pure distilled water. The permeability of cell plasma could be then expressed in terms of the total quantity of substances eliminated by the tissues during a definite period of time. Zeiss's interferometer was used in determining the very small quantities of substances which could be eliminated into water living tissues.

To determine the permeability of the plasma, fresh wheat leaves were cut off a little above the tip of the coleoptile and immersed in distilled water in a test-tube. The water was then decanted, and the quantity

of substances eliminated by the leaves determined by an interferometer. The first experiments, in which the leaves were kept in water for from 10 to 20 minutes at room temperature, did not show any elimination of substances. There was no displacement of the interference bands or only a very insifignicant one. But, on lengthening the duration of the immersion of the leaves in water and on raising the temperature of the water, very definite results were obtained.

14 lines of spring and winter wheats were sown on August 20, 1934. The seedlings were kept all the time in a greenhouse. The state of the leaves of the young plants on September 5 was similar to that of the preceding experiments. One gram samples of fresh leaves were immersed in 20 cm^3 of distilled water in test-tubes and placed for 3 hours in a thermostat at 40° C (each test was repeated twice). The water was then decanted, and the permeability of plasma in the samples determined by an interferometer. The results are given in Table 1 (p. 156).

These experiments of determining the permeability were repeated and continued in Moscow on the premises of the Institute of Plant Physiology. On December 20, 1934, 8 varieties of spring and winter wheats were sown in boxes with garden soil. The boxes were placed in front of a window. The temperature ranged between +12° and +15° C, and for this reason the development of the leaves was somewhat retarded. 20 days later, the four boxes with the winter young plants differed markedly from the spring ones by the bright green colour and upright position of their leaves. Of the spring varieties only *Caesium* 0111 somewhat approached the winter varieties as regards the position of the leaves.

From 11th to 15th of January experiments of determining the permeability were carried out. In all the tests one gram samples of green and fresh leaves were taken and immersed in 10 cm^3 of water. The tests were repeated twice. The data obtained are summed up in Tables 2 and 3 (p. 157). Table 2 shows the permeability of the leaf plasma of winter and spring wheats at temperatures of 25° and 40° C respectively. The period of immersion of the leaves was 3 hours.

Table 3 shows the permeability of the leaves of winter and spring varieties at 25° C and with an immersion of 3 hours, but in one case with a preliminary exposure without water to a temperature of 40° C for 5.1 hours, and in the other with a preliminary supercooling in water at — 2.5° C for 2.5 hours.

A special experiment showed the elimination of substances into water by the leaves during 3 hours at 25° C to proceed alike both in the light and the dark.

All the data presented in this paper show that the different state of he leaves of young plants of spring and winter wheats is partially due to he difference in permeability of the leaf plasma, viz., higher permeability in the spring forms and lower in the winter ones.

Institute of Plant Physiology,
Academy of Sciences of the USSR.
Moscow.

Received
1. II. 1935.

М. Х. ЧАЙЛАХЯН и В. А. АЛЕКСАНДРОВСКАЯ

О ХАРАКТЕРЕ ФОТОПЕРИОДИЧЕСКОГО ПОСЛЕДЕЙСТВИЯ (ИНДУКЦИИ) И О ВЛИЯНИИ ДЛИНЫ ДНЯ НА АКТИВНОСТЬ ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ ФЕРМЕНТОВ

(*Представлено академиком А. А. Рихтером 1 II 1935*)

§ 1. О характере фотопериодического последействия (индукции)

Явление фотопериодического последействия (индукции), установленное Эгизом, вскрыло большую чувствительность растений к изменению длины светового дня. На основе работ ряда авторов (Крапивина, Разумов, Любименко и Щеглова), разработавших это явление, принято считать, что фотопериодическое последействие возможно для любого растения как от короткого, так и от длинного дня. Лишь Долгушин, исходя из своих опытов, отрицает последействие длинного дня на просо, если в дальнейшем растения выращиваются на укороченном дне.

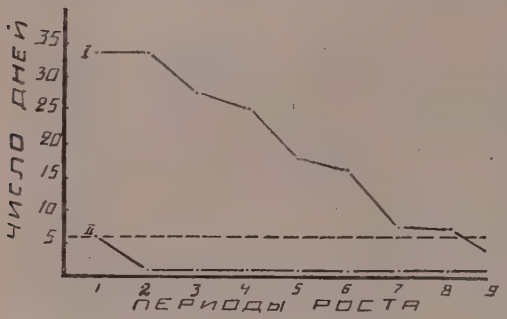
Кратковременное действие коротким днем на растения просо различного возраста позволило первому из авторов установить, что особенно чувствительные к фотопериодическому раздражению периоды роста приходятся на самые ранние стадии развития и на время максимального прироста растений (ДАН, 1933, № 6, новая серия). При тех же условиях последействие от непрерывного освещения на просо не наблюдалось, так как все растения выбросили метелки примерно в одно время.

Этот факт побудил к постановке опытов с целью выяснения существует ли фотопериодическое последействие от длинного дня для растений короткого дня и от короткого дня для растений длинного дня. Опыты были проведены над саратовским просом (типичное растение короткого дня) и яровым ячменем „Крымский 016“ (растение длинного дня); посев был произведен 23 V 1934. Растения выращивались в глиняных вазонах и были разбиты на 2 группы: одни все время оставались в теплице на естественном свету, другие же получали ежедневно по 10 час. света, с 8 час. утра до 6 час. вечера. Начиная с момента появления всходов через каждые 6 дней по 2 вазона с растениями проса и ячменя переставлялись с нормального дня на короткий и по 2 вазона с короткого дня на нормальный день. Через 6 дней эти вазоны возвращались на свои места, и переставлялись следующие. Таким образом, к концу опытов по каждой культуре (просу и ячменю) имелись варианты короткого дня, получившие 6-дневное воздействие нормальным днем в различное по возрасту растений время (I — первые 6 дней, II — вторые 6 дней и т. д.), и варианты нормального дня, получившие 6-дневное воздействие коротким днем (I—IX). Кроме того контрольные растения постоянно оставались на коротком или нормальном дне.

К концу опытов растения проса короткого дня не показали ощутимых различий под влиянием кратковременного воздействия длинным (нормальным) днем и не отличались от контрольных. Различные варианты растений длинного дня выявили реакцию на укорочение длины дня. Если в первом случае замедление в образовании метелок сравнительно с контрольными не превышало 6 дней ни у одного из взятых вариантов (0—6 дней),

то во втором случае ускорение в образовании метелок было от 2 до 16 дней сравнительно с контрольными растениями.

Растения ячменя нормального дня почти не реагировали на кратковременное воздействие коротким днем: почти все варианты (II—IX) вышли в трубку одновременно с контрольными и лишь I образовал трубку на 6 дней позже контрольных. Колошение и созревание наступило в одно время с колебаниями в 1—6 дней. Растения короткого дня, в первые периоды роста (I—III) стоявшие на нормальном дне, развили семенные стебли раньше остальных вариантов и контрольных растений. Ускорение в образовании трубки под влиянием 6-дневного воздействия нормальным днем колеблется от 34 дней до 2 для опытных растений.



Фиг. 1. Влияние кратковременного светового воздействия на развитие ячменя.

Fig. 1. Effect of a brief exposure to light on the development of the barley plant.

На фигуре представлены кривые: *I* — ускорения выхода в трубку (в днях) у растений короткого дня при 6-дневном воздействии нормальным днем, *II* — задержки образования трубки у растений нормального дня при 6-дневном воздействии коротким днем. Пунктирная линия обозначает срок воздействия — 6 дней. Сопоставляя эти две кривые, мы видим, что в первом случае (*I*) эффект значительно превышает срок воздействия нормальным днем: здесь есть фотопериодическое последействие. Во втором случае (*II*) колебания всех вариантов остаются в пределах срока действия коротким днем: здесь фотопериодического действия нет. Обратные соотношения верны для проса.

Проведенные опыты дают возможность сделать следующие выводы:

1) Для растений короткого дня (просо) существует фотопериодическое последействие только для короткого дня. Фотопериодического последействия от длинного дня для таких растений нет. В этом отношении подтверждается ранее (1932 г.) сделанный Долгушиным вывод.

2) Для растений длинного дня (ячмень) существует фотопериодическое последействие лишь от длинного дня. Фотопериодического последействия от короткого дня для таких растений нет.

3) Фотопериодическое последействие или индукция наблюдается в том случае, если действующий фактор ускоряет процессы плодообразования и развития организма.

2. Влияние длины дня на активность окислительных ферментов

Ускорение или задержка роста растений, вызываемая фотопериодическим последействием или непрерывным действием измененной длиной дня, повидимому, связана с ферментативным аппаратом клеточных тканей. Нами была исследована активность окислительных ферментов: пероксидазы и каталазы в листьях проса и ячменя как постоянно находившихся в условиях нормального или короткого дня, так и подвергнутых кратко-

временному воздействию укороченными или удлиненными фотопериодами.

Определение пероксидазы производилось по методу Баха и Збарского с тем изменением, что осадок пурпурогаллина отделялся от раствора не фильтрованием, а помощью ручной центрофуги с последующим промыванием осадка водой. Определение каталазы производилось по методу Баха и Опарина и объемным методом.

Пробы зеленых листьев брались в 10—11 час. утра с одинаковых ярусов для различных вариантов; повторность в определениях двукратная. Начались определения с 22 VI (через 22 дня со дня появления всходов) и производились через каждые 5—7 дней. Пробы брались для растений: 1) постоянно находившихся на нормальном дне, 2) находившихся на коротком дне, 3) растений нормального дня, испытавших кратковременное воздействие коротким днем, 4) растений короткого дня, испытавших воздействие нормального (длинного) дня. В последних двух случаях пробы брались сейчас же после окончания воздействия.

Результаты определений активности пероксидазы (в $см^3$ $KMnO_4$) в листьях проса и ячменя сведены в таблице.

Дата определения Data of determination	Просо Millet				Ячмень Barley			
	Нормальный день Normal day	Короткий день Short day	Нормальный день + 6 дней коротких Normal day + 6 short days	Короткий день + 6 дней нормальных Shortday + 6 normal days	Нормальный день Normal day	Короткий день Short day	Нормальный день + 6 дней коротких Normal day + 6 short days	Короткий день + 6 дней нормальных Shortday + 6 normal days
22 VI	18.3	13.4	—	—	3.5	4.8	—	—
25—28 VI	16.2	13.0	15.9	14.4	1.8	2.2	2.1	1.8
2—3 VII	14.8	12.9	11.7	15.0	2.3	3.5	1.7	3.1
8—10 VII	18.1	14.7	17.0	18.0	1.2	2.5	0.9	2.5
14—15 VII	19.5	18.7	18.2	19.7	1.7	3.7	1.7	3.5
19—21 VII	17.8	17.2	17.3	20.6	1.3	3.5	1.7	4.2
26—27 VII	18.8	18.7	19.8	17.4	2.1	4.4	1.5	4.9
3—4 VIII	19.0	18.9	—	—	3.3	3.8		

Из таблицы видно, что активность пероксидазы у проса выше на нормальном (длинном) дне, что соответствует бо́льшему вегетативному росту этих растений на нормальном дне. У ячменя активность пероксидазы выше на коротком дне, т. е. опять у растений с задержанным репродуктивным развитием и сильным вегетативным ростом. Шестидневное пребывание растений на измененной длине дня у проса изменяет активность пероксидазы в том направлении, в каком действует взятый фотопериод, если растения постоянно находятся под его влиянием. Так 6 коротких дней снижают активность пероксидазы у растений нормального дня и 6 нормальных дней повышают ее у растений короткого дня.

Активность каталазы в листьях растений различного светового режима примерно одинакова на протяжении всего периода определений. Связь пероксидазной активности листьев с интенсивностью роста растений, установленная для проса и ячменя, была проверена на сое, фасоли и томате, которые выращивались на нормальном и коротком (10-часовом) дне. Двукратные определения пероксидазы показали, что активность ее в листьях сои и фасоли выше на коротком дне, где ростовые процессы замедлены; в листьях томата при наших условиях определения пероксидазы не была обнаружена вовсе.

Последние данные по сое и фасоли указывают на то, что напряженность окислительных ферментов изменяется под влиянием фотопериодического воздействия не одинаково для растений различной химической конституции. У злаковых (просо, ячмень) повышенная пероксидазная активность листьев сопряжена с усиленным ростом растений. У бобовых (соя, фасоль) иной обмен веществ приводит к другим результатам.

Институт физиологии растений.
Академия Наук СССР.
Москва.

Поступило
1 II 1935.

PLANT PHYSIOLOGY

ON THE NATURE OF THE PHOTOPERIODIC AFTER-EFFECT (INDUCTION) AND ON THE EFFECT OF THE LENGTH OF DAY ON THE ACTIVITY OF THE OXIDIZING ENZYMES

By M. ČAJLACHJAN and V. A. ALEXANDROVSKAJA

(*Communicated by A. A. Richter, Member of the Academy, 1. II. 1935*)

1. On the Nature of the Photoperiodic After-Effect (Induction)

The phenomenon of photoperiodic after-effect (induction) established by Egiz disclosed the great sensitiveness of plants to variations in the length of daylight. On the basis of the works of a number of authors (Krapivina, Razumov, Liubimenko and Ščeglova), who have investigated this phenomenon, it is generally accepted that photoperiodic after-effect may be excited in any plant, both by short and long-day action. Only Dolgušin denies, on the basis of his experiments, the after-effect of long day on millet, if the plants are subsequently cultivated in a shortened day.

The action of a short day for a brief period on millet of various ages enabled the first of the authors named to establish the fact that the earliest stages of development and the time of maximum vegetative growth are periods of growth especially sensitive to photoperiodic reaction (Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de l'USSR, 1933, No 6, nouv. série). Under the same conditions no after-effect of continuous illumination on millet was to be observed, as the plants developed their panicles approximately at one time.

This fact induced us to carry out experiments for the purpose of establishing whether there exists photoperiodic after-effect of long day on short-day plants and of short day on long-day plants. The experiments were carried out on Saratov millet (a typical short-day plant) and on the spring barley „Krymski 016“ (a long-day plant). The date of sowing was May 23, 1934. The plants were cultivated in earthenware vessels and were divided into two groups: one of them was kept the whole time in a green-

house in natural daylight, the other received 10 hours of light daily from 8 a. m. to 6 p. m. Starting with the appearance of the seedlings, two vessels with millet and barley plants were transferred every 6 days from normal day to the shortened day and 2 vessels from the shortened day to the normal day. At the end of the next 6 days these vessels were returned back to their proper places and the next ones transferred. Thus, by the end of the experiment there existed for each of the cultures (millet and barley) short-day variants that had undergone a six day action of normal day at different periods of their growth (I — first 6 days, II — second 6 days, and so on) and normal-day variants that had undergone a six day action of short day (I—IX). Besides, control plants were permanently cultivated under short or normal day conditions.

By the end of the experiments the short-day millet plants had not developed any significant differences under the brief action of long (normal) day and did not differ from the conlrol plants. Different variants of the long-day plants responded to a shortening of the day. In the first case, the retardation in the development of the panicle, as compared with the control plants, did not exceed 6 days in any of the variants taken (0—6 days), but in the second case there was an acceleration in the appearance of the panicles of from 2 to 16 days, as compared with the control plants.

Barley plants of normal day hardly showed any response to the brief action of short days. Almost all the variants (II—IX) entered the shooting stage simultaneously with the control plants, and only the variant I was 6 days behind the control plants. The earing and ripening stages also occurred simultaneously, with fluctuation of from 1 to 6 days. Short-day plants exposed to normal day during the first periods of growth (I—III) developed their reproductive stems prior to other variants and control plants. Acceleration in the onset of the shooting stage under the six day action of normal day ranges from 34 to 2 days in the experimental plants.

Curve *I* (see p. 162) represents the acceleration (in days) in the onset of the shooting stage in short-day plants exposed to a six day action of normal day, curve *II* of the same figure represents the retardation in the onset of the shooting stage in normal-day plants exposed to a six-day action of a short day. The dotted line shows the duration of action (six days). Comparing these two curves, we see that in the first case (*I*) the effect considerably exceeds the 6 day period of action. Here we have photoperiodic after-effect. In the second case (*II*) the fluctuations of all the variants remain within the bounds of the period of action of the short day. Here we have no photoperiodic after-effect. The inverse relationship holds good for millet.

The experiments made permit the following conclusions to be drawn:

1) Only short-day photoperiodic after-effect is possible for short-day plants (millet). There exists no long-day photoperiodic after-effect for such plants. The earlier conclusions of Dolgušin (1932) are hereby borne out.

2) Long-day photoperiodic after-effect exists only for long-day plants (barley). There exists no short-day photoperiodic after-effect for such plants.

3) Photoperiodic after-effect or induction is observed when the causative factor accelerates the fruiting processes and the development of the organism.

II. Effect of the Length of Day on the Activity of the Oxidizing Enzymes

The acceleration or retardation in growth of plants caused by photoperiodic after-effect or by the continuous action of a changed length of day

seems to be connected with the fermentative apparatus of the cell tissues. We investigated the activity of the oxidizing enzymes (peroxydase and catalase) in the leaves of millet and barley that were permanently kept under conditions of a normal or shortened day or were exposed for a short period to the action of shortened or prolonged photoperiods.

The determinations of peroxydase were made by Bach and Zbarskij's method with the following modification: the purpurogalline sediment was separated from the solution not by filtration, but by means of a hand-worked centrifuge with subsequent washing of the sediment by water. The determinations of catalase were made by Bach and Oparin's method and also by the volumetric one.

Samples of green leaves were taken at 10—11 o'clock a. m. from similar nodes in the different variants. The tests were repeated twice. The determinations were begun June 22 (22 days after the appearance of the shoots) and were made every 5—7 days. Samples were taken of plants: 1) permanently kept in normal day, 2) permanently kept in short day, 3) normal day plants exposed for a short period to the action of a short day, 4) short-day plants exposed for a short period to the action of normal (long) day. In the last two cases sampling was made immediately on the cessation of the action.

The results of the determinations of the activity of peroxidase ($KMnO_4$ per cm^3) in the leaves of millet and barley are summed up in the table on p. 163.

This table shows the activity of peroxidase in millet to be higher under normal (long) day conditions, which corresponds to the greater vegetative growth of these plants under the action of normal day. In barley the activity of peroxidase is higher under short day conditions, i. e., in plants with a retarded reproductive development and strong vegetative growth. A six day exposure of the millet plants to a changed length of day modifies the activity of peroxidase in the direction in which the given photoperiod acts when plants are permanently under its action. Thus, 6 short days lower the activity of peroxidase in normal day plants and 6 normal days raise it in short-day plants.

The activity of catalase in the leaves of plants of different light régimes was approximately the same during the whole period of determinations. The correlation between peroxidase activity of leaves and growth intensity of the plants established for millet and barley, was checked in soy beans, *Phaseolus*, and tomatoes, which were cultivated under normal and short (10 hour) day contitions. Twice repeated determinations of peroxidase showed that its activity in the leaves of the soy beans and *Phaseolus* is higher under short-day conditions, when growth processes are retarded. As regards tomato leaves, no peroxidase whatsoever was detected under our conditions of determinations.

The latest data on soy beans and *Phaseolus* suggest that the intensity of oxidizing enzymes changes under the influence of photoperiodic action differently in plants of different chemical constitution. In cereals (millet, barley) heightened peroxidase activity of leaves is associated with an increased rate of growth of the plants. Beans (soy beans, *Phaseolus*), with their specific metabolism, give other results.

Institute of Plant Physiology,
Academy of Sciences of the USSR.
Moscow.

Received
1. II. 1935.

М. Я. ШКОЛЬНИК

О НЕОБХОДИМОСТИ БОРА ДЛЯ РАСТЕНИЙ

(*Представлено академиком А. А. Рихтером 14 II 1935*)

Нашими исследованиями [1, 2] было показано, что из ряда так наз. „дополнительных элементов" (B, Mn, Al, Cu и J) для льна решающее значение имеет бор и что без этого элемента лен совершенно не может развиваться. Это дало нам основание считать бор безусловно необходимым для льна элементом. В целях выяснения отношения других растений к бору и его необходимости на протяжении всей жизнедеятельности растения, нами были проведены дальнейшие исследования. Экспериментальная часть работы была выполнена в 1934 г. по заданию Института физиологии растений Академии Наук СССР при кафедре химической физиологии ВУАН в г. Киеве.

Было изучено значение бора в развитии следующих растений в водных культурах: из масличных — конопли, подсолнуха и судзы (*Perilla ocymoides*); из бобовых — люцерны; из злаковых — пшеницы и суданской травы. Из этих растений конопля, судза и суданская трава, насколько нам известно по литературным данным, еще не изучались со стороны влияния бора на их развитие. Влияние бора на развитие подсолнуха и люцерны изучалось Бренчли и Уорингтон [3]; при этом выяснить этот вопрос им не удалось, благодаря неблагоприятным условиям опыта. Пшеница, изучавшаяся уже со стороны влияния бора [4] на ее развитие, показала себя как растение, на которое бор оказывает очень слабое действие; мы поставили своей задачей выяснение отношения этого растения к бору при соблюдении необходимых предосторожностей по очистке среды от бора и при условии удаления эндосперм (в начале прорастания при длине проростка в 1 см) как источника бора. Выяснение необходимости бора на протяжении всего периода развития растения было проведено на льне в водных культурах.

При постановке всех опытов было обращено внимание на очистку среды от следов бора (очистка солей, парафинирование сосудов, чистота дестиллированной воды). Было обращено внимание также на возможно более раннее перемещение проростков в подопытные условия (при длине корешка в 1 см), что является одним из основных требований для получения наиболее резкого действия бора [2].

Полученные результаты позволяют нам сделать следующие выводы:

1. В отсутствии бора конопля погибает на первой же стадии своего развития, образовав только два-три листочка. Внесение в питательную смесь бора в количестве 0.5 мг бора на литр дает возможность получить вполне нормальные, мощные растения, которые и были убраны в стадии цветения. Данные по воздушно-сухому весу сведены в таблице. Наилучшей дозировкой бора является 0.5 мг на литр питательной смеси, 3 мг бора на литр уже угнетает рост этого растения.

2. Так же сильно, как и на конопле, действие бора проявляется и на подсолнухе; при исключении бора растения подсолнуха, показав характерные отмирания точек роста, погибли при появлении первой пары листочков, с бором же растения прекрасно развивались и были доведены до полного созревания. (Данные по сухому весу см. таблицу.) Наилуч-

шими дозировками бора нужно считать 0.3—3 мг на литр питательной смеси, причем дозировка 0.3 мг бора является немного ниже оптимальной.

3. Точно такую же картину дает и люцерна, у которой отмирание точек роста и гибель растения наступают при появлении третьего листочка; получившие же бор растения были доведены до полного созревания. (Данные по воздушно-сухому весу см. таблицу.) Наилучшей дозировкой оказалось 3 мг бора на литр.

4. Сходную с предыдущими картину дает судза, но отмирание точек роста и гибель растения в отсутствие бора здесь наступает немного позже. Получившие бор растения были доведены до полного созревания. (Данные по воздушно-сухому весу см таблицу.) Наилучшей дозировкой бора является 0.3 мг бора на литр, 3 мг бора на литр уже угнетает развитие.

5. Отмеченное ранее на льне (1) особенно сильное влияние бора на развитие корневой системы также отчетливо выявляется и на конопле, подсолнухе, судзе и люцерне, особенно у первых двух растений; у них в отсутствие бора боковые корешки остаются на главном корне в стадии бугорков и полностью прекращают на этом свое развитие.

	Дозировка бора в мг на литр питательной смеси Dosage of boron per litre of nutrient culture in mg	Воздушно-сухой вес в г (среднее из 2 повторений) Air-dry weight in grams (average of 2 experiments)		Воздушно-сухой вес всего растения в % Air-dry weight of whole plant in percentage	
		Вес всего растения без бора Weight of whole plant without boron	Вес всего растения с бором Weight of whole plant with boron	Без бора Without boron	С бором With boron
Конопля . . . . Hemp	0.3	0.05	21.44	0.23	100
Подсолнух . . . Sunflower	0.3	0.305	177.5	0.17	100
Люцерна . . . . Lucerne	3.0	0.05	9.39	0.53	100
Судза (*Perilla ocymoides*)	0.3	1.08	91.7	1.17	100

6. Таким образом и для конопли, подсолнуха, судзы и люцерны бор является безусловно необходимым элементом.

7. Проведенные на льне исследования по выяснению необходимости бора в разные периоды развития показали, что исключение бора через 10, 15, 20, 25 и 28 дней после посева ведет к отмиранию точек роста и гибели растений. Исключение бора в начале бутонизации ведет к задержке цветения на 2—4 дня. Однако, растения уже не гибнут, цветут, дают семена, но урожай их значительно меньше, чем у растений, получавших бор в течение всего периода развития. Снижение урожая семян получается также и у растений, у которых бор исключался в период цветения. Результаты опытов показывают, что бор нужен растению в течение всего

его развития и играет, повидимому, очень важную роль в динамике жизненных процессов. Эти опыты, вместе с тем, являются наилучшими доказательствами безусловной необходимости бора.

8. Действие бора на пшеницу было сравнительно слабым, но все же неполучившие бор растения дали значительное снижение сухого веса как надземной части, так и корней; так, например, если без бора воздушно-сухой вес надземной части (средний из двух повторений) 3.6 г, а корней 0.515 г, то у растений, получивших 0.3 мг бора, соответственно 5.24 г и 0.8 г или в процентах: надземная часть 68.7 и 100.0 и корни 63.7 и 100.0.

9. Никаких особых изменений в отношении действия бора на пшеницу при удалении эндосперма получено не было и, следовательно, нет оснований считать эндосперм магазином сколько-нибудь значительного запаса этого элемента.

10. Несколько иную картину в отношении действия бора дает в своем развитии другой злак — суданская трава, у которой при исключении бора в первые периоды жизни наблюдаются тяжелые нарушения роста (сильный хлороз, значительное отставание в росте). Позже, однако, разница между контрольными, дефицитными по бору растениями и получившими бор растениями начинает сглаживаться вплоть до стадии плодоношения, на которой отсутствие бора сильно сказалось и выразилось в значительном снижении выхода зерна у неполучивших бор растений, что видно из следующих данных: без бора зерна (среднее из двух повторений) — 2.6 г, 0.3 мг бора на литр — 18.5 г; с 3 мг бора — 27.2 г.

11. Влияние бора отразилось также и на скорости формирования соцветий. Так, например, у получивших бор растений пшеницы наблюдалось ускорение выбрасывания колоса на 3—4 дня по сравнению с неполучившими бор растениями; ускоренное созревание семян наблюдалось также у получивших бор растений пшеницы в опыте с удаленным эндоспермом; но наиболее сильно это ускорение выявилось у суданской травы, у которой получившие бор растения выбросили метелки на 9—13 дней раньше неполучивших бор. У подсолнуха при разных дозировках бора наблюдается характерное явление: растения, получившие дозировки бора ниже оптимальной, цветут с опозданием до 10 дней по сравнению с растениями оптимальных дозировок бора. Отметим также, что конопля на повышенной дозировке бора дала начало бутонизации уже на 17-й день после посева.

12. Таким образом, ясно, что и злаки совсем не безразлично относятся к бору. Опыты с суданской травой опровергают имеющееся представление о злаках как о группе растений, не нуждающихся в боре, и дают основание считать, что и для злаков бор является безусловно необходимым элементом, но что эта необходимость для них недостаточно ясно может быть выявлена благодаря тому, что количественная потребность бора у злаков, поглощающих значительно меньше бора по сравнению с другими растениями [5, 6], выражена в меньшей степени; это дает возможность некоторым представителям группы (пшеница) обходиться следами бора, находящимися в семени и в питательной смеси.*

13. Приняв такую оговорку по отношению к злакам, мы можем, на основании наших данных [1, 2], §§ 1 по 7 этой работы и также данных

* Но эти следы не могут полностью удовлетворить даже пшеницу, о чем говорит факт значительного повышения сухого вещества пшеницы при прибавлении 0.3 мг бора на литр питательной смеси.

других авторов по сахарной свекле ([7]), салату ([8]) и др.,* вывести общее заключение, что бор должен быть признан безусловно необходимым для всех высших растений элементом.

За руководство и ценные указания приношу благодарность акад. А. А. Рихтеру и бригадиру проф. А. А. Кузьменко, а также проф. И. М. Толмачеву за предоставление условий наилучшего проведения работ в вегетационном домике и лаборатории Всесоюзного научно-исследовательского института сахарной промышленности.

Институт физиологии растений.
Академия Наук СССР.
Москва.

Поступило
14 II 1935.

PLANT PHYSIOLOGY

ON THE NEED OF PLANTS FOR BORON

By M. J. ŠKOLNIK

(*Communicated by A. A. Richter, Member of the Academy, 14. II. 1935*)

Our investigations ([1, 2]) have shown that out of a number of „supplementary elements" (B, Mn, Al, Cu, and I), boron has a decisive importance for flax and that without this element flax cannot develop at all. This gave us grounds for considering that boron is, for flax, an indispensable element. We conducted further investigations for the purpose of ascertaining the relations of other plants to boron and its indispensability during the whole duration of plant growth. The experimental part of this work was carried on in 1934 according to instructions of the Institute of Plant Physiology, Academy of Sciences, USSR, under the chair of chemical physiology of the Ukrainian Academy of Sciences, in the city of Kiev.

The role of boron in the development of the following plants was studied in water cultures: of the oil-producing plants — hemp, sunflower, and *Perilla ocymoides*; of the legumes — lucerne; of the cereals — wheat and Sudan grass. Of these plants, hemp, *Perilla ocymoides* and Sudan grass had never yet, so far as is known to us from the literature, been studied from the standpoint of the influence of boron on their development. The influence of boron on the development of the sunflower and lucerne had been studied by Brenchley and Warington ([3]); but they did not succeed in clearing up the question owing to unfavourable conditions of experimentation. Wheat had been already studied with respect to the influence of boron ([4]) on its development and had proved to be a plant on which boron exercises very weak action. We set ourselves the task of ascertaining the relations of the plant to boron when the necess aryprecautions are observed of cleansing the environment of all boron and under the condition of the removal of the endosperm (at the beginning of germination, when the seedling was 1 cm long) as a possible source of boron. The need for boron during the whole duration of plant growth was ascertained for flax in water cultures.

In the set-up of all the experiments, attention was given to cleansing the medium of all traces of boron (purification of the salts, paraffining of

* В данном случае для нас имеют значение данные Брэнчли и Уорингтон ([3]), что из испытанных 52 элементов ни один не может заменить бора.

dishes, purity of distilled water). Care was also taken to transfer the seedlings to experimental conditions as early as possible (with rootlets 1 cm long), since this is one of the basic requirements for obtaining a marked action of boron (2).

The results obtained permit us to draw the following conclusions:

1. In the absence of boron, hemp dies in the first stage of its development after forming only two or three leaves. The introduction of boron into the nutrient medium (0.5 mg of boron per litre) made it possible to secure plants of fully normal strength, which were harvested in the stage of flowering. (The data on weight after air-drying are shown in the table on p. 168.) The best dose of boron is 0.5 mg to the litre of nutrient medium; as much as 3 mg to the liter already depresses the growth of this plant.

2. The action of boron on the sunflower is just as strong as that on hemp; deprived of boron the sunflower plant manifested a characteristic dying away of the growing points, and died on the appearance of the first pair of leaves. With boron the plants developed beautifully and were brought to full maturity. (For the data on dry weights see the table.) The best dosage of boron for the nutrient medium must be considered as from 0.3 to 3 mg per litre; 0.3 mg of boron appears to be a little below the optimum.

3. Exactly the same picture is presented in the case of lucerne, in which the dying away of the growing points and the death of the plant ensue at the appearance of the third leaf; but having received boron, the plants were brought to full maturity. (For data on the air-dry weights, see the table.) The best dosage proved to be 3 mg per litre.

4. A similar picture to the foregoing is presented by *Perilla ocymoides*, but the dying away of the growing points and the death of the plant in the absence of boron ensue somewhat later. After being given boron, the plants were brought to full maturity. (For data on the air-dry weights, see the table.) The best dosage of boron is 0.3 mg of boron to the litre; 3 mg depresses growth.

5. The influence of boron on the development of the root system in the case of flax already noted (1) is likewise clearly manifest in the cases of hemp, sunflower, *Perilla ocymoides*, and lucerne — especially with the first two; in their case the side roots, in the absence of boron, remain on the tap root in the stage of tubercles and their development is completely stopped with that.

6. Thus, boron is an absolutely indispensable element for hemp, sunflower, *Perilla ocymoides*, and lucerne.

7. The investigations carried on with respect to flax to show the need for boron at various periods of development showed that deprivation of boron after 10, 15, 20, 25, and 28 days after sowing led to the dying away of the growing points and the death of the plant. Deprivation of boron at the beginning of budding out leads to a delay in flowering of 2 to 4 days. However, the plants do not die: they flower and produce seed, but their yield is very much less than with plants that have received boron during the whole period of their development. A diminishment of seed production is also obtained in the case of plants deprived of boron during the period of flowering. The results of the experiments show that boron is needed by the plant during the whole period of its development and plays, apparently, a very important role in the dynamics of its life processes. Together with that these experiments are the best possible proof of the absolute indispensability of boron.

8. The action of boron on wheat was comparatively weak; nevertheless, plants deprived of boron gave a considerably lower dry weight both of the roots and of the overground parts. Thus, for example, while without boron the air-dry weight of the overground parts (average of two experiments) was 3.6 g, and of the root system 0.515 g, plants that received 0.3 mg of boron gave respectively 5.24 and 0.8 g or, in percentages, overground parts 68.7 and 100.0 and roots 63.7 and 100.0.

9. No special changes with respect to the action of boron on wheat were obtained after removal of the endosperm, and consequently there is no basis for considering the endosperm a depository of any considerable supply of this element.

10. A somewhat different picture in relation to the action of boron is given by the development of another cereal, Sudan grass, in which, if deprived of boron during the first period of its life, there is observed a serious interruption of growth (strong chlorosis, great lag in growth). Later, however, the difference between the plants deprived of and those receiving boron, begins to be ironed out up to the stage of seed-bearing, at which the absence of boron tells strongly and results in a considerable lowering of seed yield on the part of the plants that were deprived of boron, as is seen from the following data: grain without boron (average of two experiments 2.6 g; with 0.3 mg boron per litre, 18.5 g; with 3 mg boron, 27.2 g.

11. The influence of boron was also reflected in the rapidity of the formation of inflorescences. Thus, for example, the wheat plants that received boron were observed to put forth ears 3 to 4 days earlier than those that did not receive boron. An acceleration of ripening of the seed was also observed in the case of the wheat that received boron in the experiment with the removed endosperm. The acceleration was the greatest in the case of the Sudan grass: those plants which received boron put forth panicles 9 to 13 days earlier than those that did not receive boron. In the case of the sunflower, under various doses of boron, a characteristic phenomenon was observed: the plants that received less than the optimum dosage of boron flowered up to 10 days later than the plants that received the optimum. We may note also that hemp grown on an increased dosage of boron gave a beginning of budding on the 17th day after sowing.

12. Thus it is clear that cereals are not at all indifferent to boron. Experiments with Sudan grass refute the prevalent conceptions about the cereals as a group of plants not needing boron and justify us in considering that boron is an absolutely necessary element for cereals also, but that this necessity may be insufficiently revealed in their instance owing to the fact that their requirements for boron are less apparent, since they absorb considerably less of the element than other plants ([5, 6]); this makes it possible for some of the representatives of the group (the wheats) to get along with traces of boron found in the seeds and in the nutrient medium.*

13. With such a reservation with respect to the cereals, on the basis of our previous data ([1, 2]) and paragraphs 1 to 7 of this work, and likewise the data of other authors — on sugar beet ([7]), on lettuce ([8]), and others** — we can draw the general conclusion that boron must be recognized as an element absolutely necessary for all higher plants.

* But these traces cannot fully satisfy the requirements of even the wheats, as is evidenced by the fact of considerable increase of the dry weight of wheat on the addition of 0.3 mg of boron to the litre of nutrient medium.

** In the present instance the findings of Brenchley and Warington ([3]) that of 52 elements tested, not one can replace boron have a significance for us.

For guidance and valuable instructions, I render thanks to Academician A. A. Richter and to Prof. A. A. Kuzmenko, as likewise to Prof. I. M. Tolmačev for providing the best possible conditions for carrying on the work in the greenhouse and laboratory of the All-Union Institute of Sugar Industry.

Institute of Plant Physiology.
Academy of Sciences of the USSR.
Moscow.

Received
14. II. 1935.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

[1] М. Я. Школьник, ИМЕН, № 8, 1933. M. Školnik, Bull. Acad. Sci. URSS. No 8, 1933. [2] М. Я. Школьник, ДАН, т. II, № 2, 1934. M. Školnik, C. R. Acad. Sci. URSS, vol. II, No 2. [3] Brenchley and Warington, Ann. of Bot., **41**, 1927, 167. [4] Scharrer u. Schropp, ZS. Pfl. Ern. u. Dg. A, **28**, 1933, 313. [5] Cook, J, Agr. Res., vol. 5, No 19, 1916, 877. [6] Terlikowskyi Nowicky, Roszn. Nauk Roln. Lesn., **28**, 1932, 135. [7] Белоусов, Тр. ЦИНС, **8**, 1932, 50. Belousov, Proceedings of the Institute of Sugar Industry (in Russian), **8**, 1932, 50. [8] McHarque and Calfee, Plant Physiology, **8**, 1933, 305.

ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

Е. Г. МИНИНА

ВЛИЯНИЕ ТЕХНИКИ ВНЕСЕНИЯ УДОБРЕНИЙ НА УРОЖАЙ И КАЧЕСТВО ЗЕРНА ПШЕНИЦЫ

(*Представлено академиком А. А. Рихтером 25 II 1935*)

В литературе мы часто встречаем указания на то, какое огромное значение имеет техника внесения удобрений как фактор повышения урожайности культурных растений, улучшения качества урожая, повышения морозостойкости и засухоустойчивости ([1, 2]). Изучением влияния техники внесения удобрений занимались главным образом применительно к высокоценным техническим культурам, как напр., сахарная свекла и хлопчатник. Однако, имеются указания на то, что местное внесение удобрений сильно повышает и урожай зерновых. В американской литературе имеются данные о повышении урожая зерна яровой пшеницы при рядковом внесении удобрений, доходящем до 109% сравнительно с урожаем пшеницы, удобренной в разброс ([3]). Возникает вопрос, не изменяется ли при этом и качество зерна пшеницы.

В условиях орошаемого Заволжья вопросы качества зерна пшеницы приобретают особенно большое значение. По ряду опытов известно, что повышение влажности отрицательно влияет на белковость зерна ([4, 5]). Следовательно, необходимо разработать методы воздействия на растения, препятствующие понижению белковости при орошении. При постановке наших работ с пшеницей в условиях орошаемого Заволжья мы преследовали эту цель и заложили опыты в вегетационных сосудах и на полевых делянках в четырехкратной повторности по следующей схеме:

Вегетационные сосуды

№	Схема
1	Без удобрения
2	NPK, смешанное со всей почвой
3	K $\frac{1}{2}$ N смеш. + P $\frac{1}{2}$ N на глубину 7 см и на расстоянии 5 см в сторону от растения
4	KN смеш. + P на глубину 7 см " " "
5	KN смеш. + P на глубину 13 см " " "

Полевые делянки

№	Схема
1	Без удобрения
2	PN в разброс
3	N в разброс + P в рядок под семена на глубину 8 см от поверхности почвы.
4	N в разброс + P в междурядья на расстоянии 6.5 см
5	$^1/_2$ N в разброс + P $^1/_2$ N в рядок под семена на глубину 8 см

Удобрения были взяты: N в виде сульфатаммония 21.5 %, P_2O_5 в виде суперфосфата 22%, K в виде хлористого калия. На полевых делянках внесение калия не производилось.

Дозы: P_2O_5 — 90 кг на га, N — 80 кг на га.

В процессе развития пшеницы (сорт *Melanopus* 069) производились фенологические наблюдения анализа общего азота и растворимых углеводов в три срока: в период кущения, цветения и полного созревания.

Ниже привожу данные по урожаю.

Таблица 1 — Table 1

Урожай и белковость зерна пшеницы в вегетационных опытах
Yield and Protein Content of Wheat Grain in the Vegetative Experiments

Nos	Вес зерна 10 растений Weight of grain of 10 plants	Белковость (общий N × 5.7) Protein content (total N × 5.7)	Прибавка урожая в % от контроля Increase in Yield in percentage of control	Воздушно-сухой вес одного зерна в мг Air-dry weight of one grain in mg
1	9.49	14.82	—	35.9 + 0.78
2	16.10	14.54	22	38.9 + 0.95
3	9.81	27.36	3.3	43.1 + 1.04
4	10.25	17.89	8.0	35.5 + 0.98
5	9.83	17.69	3.4	36.5 + 0.87

Прибавка урожая зерна пшеницы получилась очень незначительная по сравнению с контролем, между тем как белковость сильно увеличилась. По третьему варианту мы видим почти двойное увеличение белковости. Последняя графа показывает, что этот вариант выделяется среди остальных также и весом своих зерен (приведенные цифры получены от взвешивания 50 семян, взятых из средней пробы).

Таблица 2 — Table 2

Урожай и белковость зерна пшеницы в полевых опытах
Yield and Protein Content of Wheat Grain in Field Experiments

Nos	Урожай зерна в ц/га Yield of grain in metric quintals per hectare	Белковость (N × 5.7) Protein content (N × 5.7)	Урожай зерна Yield of grain %
1	21.19	16.67	100
2	23.95	16.19	113
3	25.78	16.70	121
4	24.52	16.76	115
5	22.14	18.01	109

В условиях полевого опыта также увеличивается урожай зерна пшеницы и белковость его под влиянием местного внесения удобрений.

Не имея возможности сообщить здесь более подробно полученные данные, считают необходим отметить, что проведенные анализы позволяют объяснить высокую эффективность местного населения удобрений изменением характера усвоения и распределения питательных веществ.

Работа проводилась силами сотрудников Всесоюзного института удобрений и агропочвоведения по договору с Институтом физиологии растений Академии Наук СССР в физиологической бригаде, работавшей под руководством проф. Д. А. Сабинина.

Всесоюзный институт удобрений
и агропочвоведения.
Москва.

Поступило
25 II 1935.

PLANT PHYSIOLOGY

THE INFLUENCE OF THE TECHNIQUE OF DISTRIBUTING FERTILIZERS ON THE QUALITY AND YIELD OF WHEAT GRAIN

By E. G. MININA

(*Communicated by A. A. Richter, Member of the Academy, 25. II. 1935*)

We often read in literature of the great importance of the technique of distributing fertilizers for increasing the yield of cultivated plants, improving the quality of the yield, and raising the resistance to frost and drought ([1, 2]). The influence of the technique of spreading fertilizers was mainly studied with regard to valuable technical crops, as, for instance, the sugar beet and cotton plant. But statements are to be met with to the effect that local distribution of fertilizers markedly increases the yield of cereals. There are data in American literature that the grain yield of spring wheat with fertilizers deposited along the trench was increased by 109% as compared with the yield of wheat with uniform distribution of fertilizers ([3]). The question arises whether there occurs any simultaneous change in the quality of the wheat grain.

The quality of the wheat grain is of exceptional importance under the conditions of the Transvolga irrigated areas. A series of experiments has shown increased moisture to have an unfavourable effect on the protein content of the grain ([4, 5]). Consequently, measures should be developed that would inhibit the fall in the protein content of the plant on irrigation. Such was the object of our investigations on wheat under conditions of the irrigated Transvolga areas. We performed a series of experiments in vegetative vessels and in field plots with four repetitions according to the following scheme:

Vegetative vessels

Nos	Scheme
1	Without fertilizer
2	NPK mixed with all the soil
3	K ½ N mixed + P ½ N to a depth of 7 cm and at a distance of 5 cm from the plant
4	KN mixed + P to a depth of 7 cm and at a distance of 5 cm from the plant
5	KN mixed + P to a depth of 13 cm and at a distance of 5 cm from the plant

Field plots

Nos	Scheme
1	Without fertilizer
2	PN uniformly spread
3	N uniformly spread + P at the bottom of the trench under the seeds to a depth of 8 cm from the surface
4	M uniformly spread + P between the trenchs at a distance of 6.5 cm
5	$^1/_2$ N uniformly spread + P $^1/_2$ N at the bottom of the trench under the seeds to a depth of 8 cm

The fertilizers used were N in the form of ammonium sulphate 21.5%, P_2O_5 in the form of superphosphate 22%, and K in the form of potassium chloride. Potassium was not used in the case of field plots.

Doses per hectare: P_2O_5 — 90 kg and N — 80 kg.

During the process of growth of *Melanopus* 069 wheat variety analyses of the total nitrogen and of soluble hydrocarbons were performed at three periods: during the tillering stage, the flowering stage, and the stage of complete ripeness.

The yield obtained is shown in Table 1 (p. 174).

The increase in grain yield was very insignificant as compared with that of the control, while the protein content increased considerably. In the third variant the protein content almost doubled. The last column shows that this variant stands out as regards the weight of its grains (the figures given are the mean weight of 50 grains taken from an average sample).

Local distribution of fertilizers increases the yield of wheat grain and its protein content under field experiment conditions.

As it is impossible in this paper to present the data obtained in greater detail, I feel bound to add that the analyses made permit the high effectiveness of the local distribution of fertilizers to be explained by a change in the assimilation and distribution of nutrient substances.

This work was carried out by the physiological brigade working under the guidance of Prof. D. A. Sabinin and consisting of members of the staff of the All-Union Institute of Fertilizers and Agronomical Soil Science according to a contract concluded with the Institute of Plant Physiology of the Academy of Sciences of the USSR.

All-Union Institute
of Fertilizers and
Agronomical Soil Science.

Received
25. II. 1935.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

[1] Д. А. Сабинин, ДАН, 1934, I, № 3. D. Sabinin, C. R. Acad. Sci. URSS, 1934, v. I, No 3. [2] E. Truog, H. Harper etc. Agric. Experim. Sta. Univer. Wiscon., Madis., 1925, 65. [3] Duley, Journ. Amer. Soc. Agr., 1930, v 22, No 6. [4] Д. Н. Прянишников, Журн. опыт. агрон., 1914, XV, т. I. [5] Щукина, Научно-агрон. журн., 1926, № 5-6.